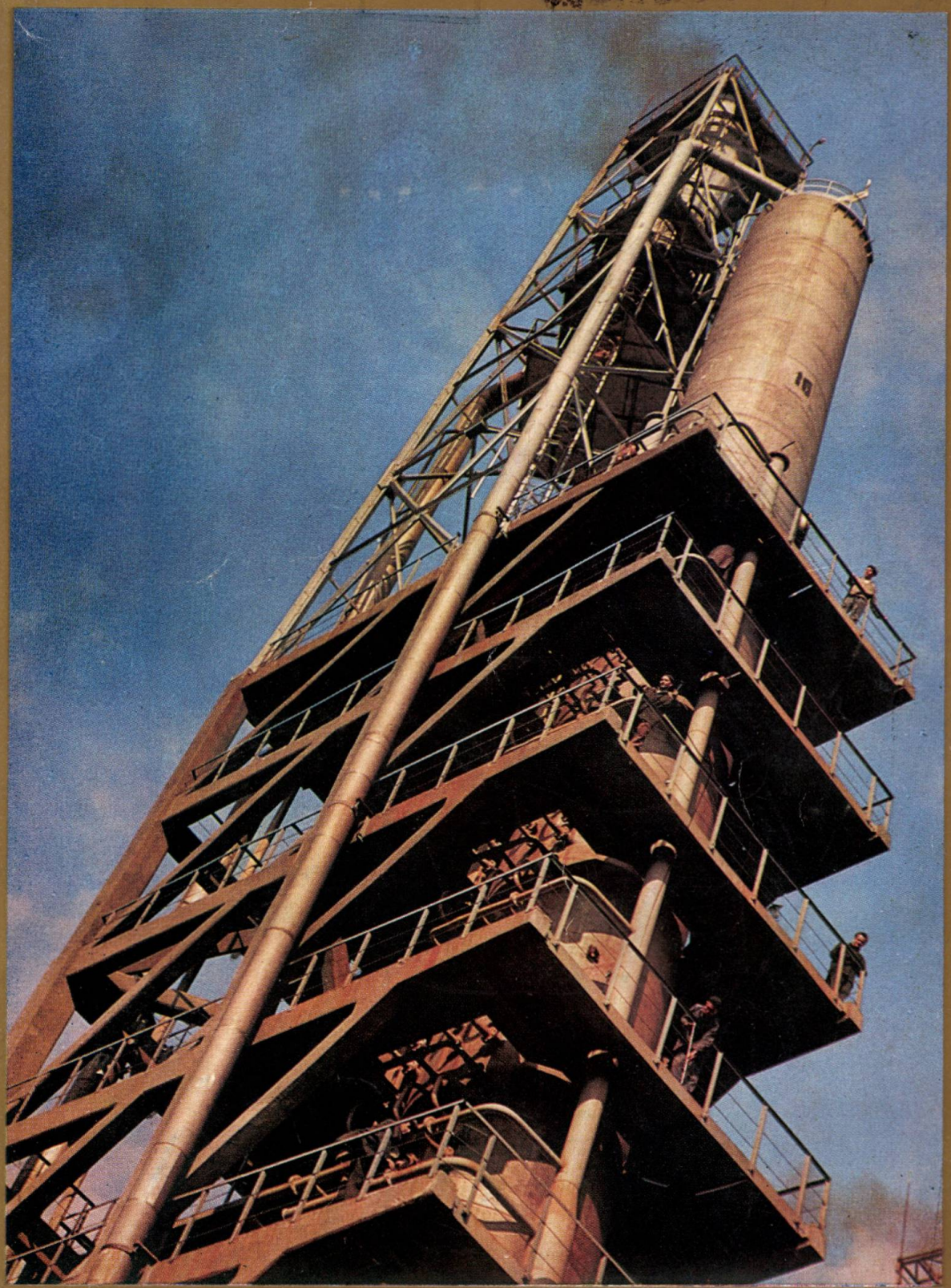
E 1446

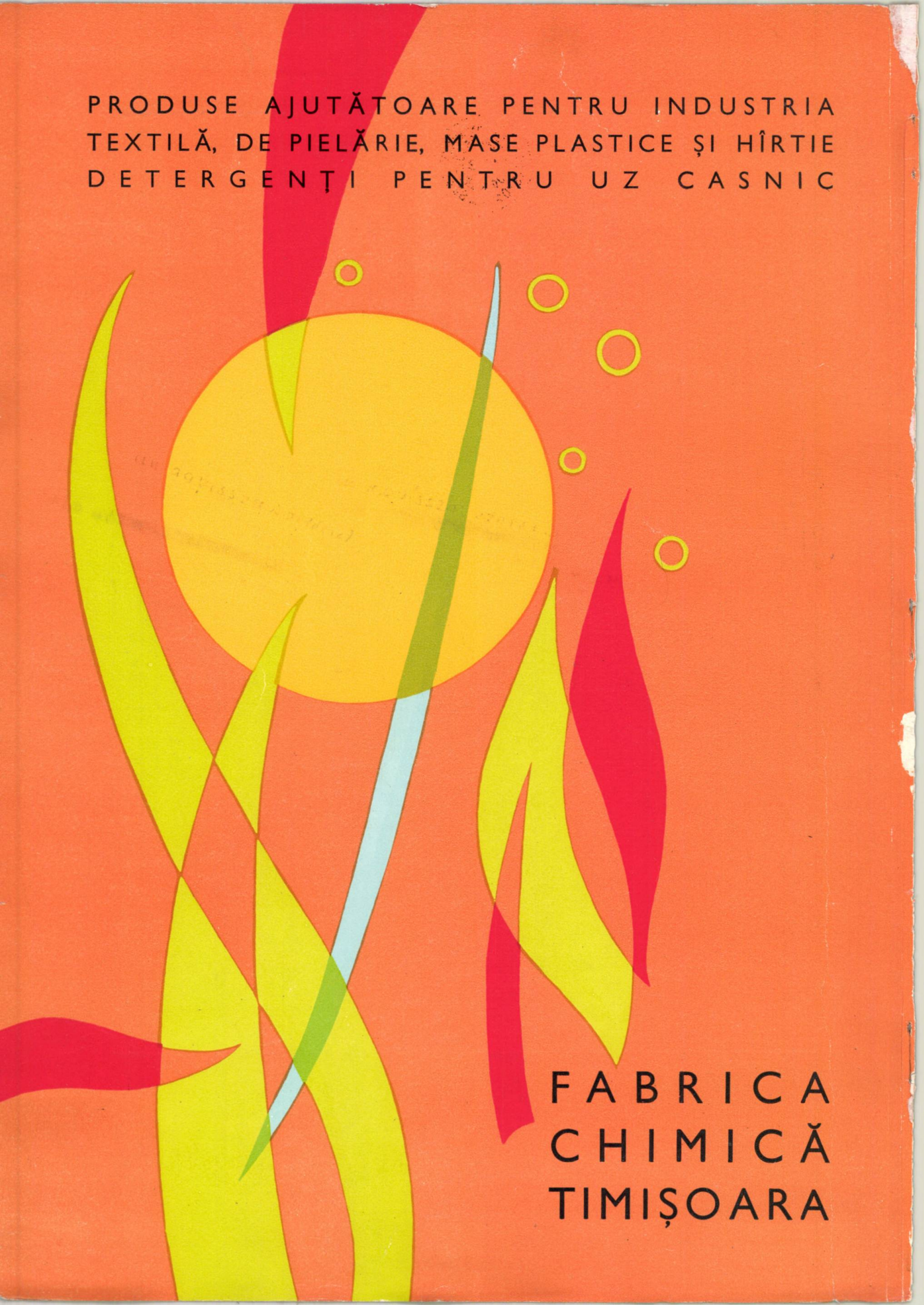


7

REVISTA DE CHIMIE

București, iulie 1963, vol. 14, p. 375–43

PRODUSE AJUTĂTOARE PENTRU INDUSTRIA TEXTILĂ, DE PIELĂRIE, MASE PLASTICE ȘI HÎRTIE
DETERGENȚI PENTRU UZ CASNIC



FABRICA CHIMICĂ TIMIȘOARA

REVISTA DE CHIMIE

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1383

Cuprins

M. MAN, L. CRISTESCU, A. POPESCU şi A. NECIU 375—380 Unele aspecte privind obţinerea îngrăşămintelor complexe pe bază de fosfaţi de amoniu

M. FRUCHTER şi M. SCUMPU 381—384 Sulfatizarea cu sulfat de fier a prafurilor volatile din metalurgia neferoasă

M. IOVU 385—390 Reacţii de policondensare cu catalizatori organo-aluminici

C. STRUGARU şi I. ISTRATE 391—397 Produse rezistente la temperaturi ridicate, umiditate şi solicitări dinamice pe bază de butil-cauciuc. Diafragme pentru vulcanizarea anvelopelor

C. BODEA, V. CIURDARU şi D. INDREA 398—399 Solasodina — materie primă pentru steroizi

F. POPESCU şi T. BASARABESCU 400—402 Studiul unor proprietăţi ale produşilor neionogeni de tipul alchilfenoli, alchilcrezoli poliglicolieteri, acil-poliglicolieteri şi răşini alchilfenolformaldehidice polioxietilate

H. BEDNAR 403—407 Contribuţii la studiul refractometric al combinaţiilor complexe

CRONICĂ

408—410

LABORATOR

R. RIPAN şi GH. POP 411—412 Utilizarea acidului ascorbic în analiza polarografică. Nota I. Determinarea polarografică a seleniului, telurului, plumbului, zincului, cadmiului şi cuprului din nămolul anodic provenit de la electroliza cuprului

R. RIPAN şi GH. POP 413 Utilizarea acidului ascorbic în analiza gravimetrică. Nota II. Separarea şi dozarea gravimetrică a seleniului, telurului şi aurului din nămolul anodic provenit de la electroliza cuprului

P. POPOVICI 414—415 Separarea α- şi γ-picolinei în prezenţa acetaldehidei şi a amoniacului prin cromatografie de repartiţie gaz-lichid

RUBRICA TÎNĂRULUI INGINER

E. GRÜNWALD şi Cs. VÁRHELYI 416—419 Studii asupra folosirii combinaţiilor complexe cobalt (III)- şi crom (III)-amminice ca adaosuri de luciu în băile de nichelare

* * * 420—423 Chimia tetracian-etilenei şi a compuşilor înrudiţi

PROTECŢIA MUNCII

423

SCURTE COMUNICĂRI

A. GERMAN şi G. GEANTĂ 424 O nouă metodă de dozare complexometrică a caolinului

DOCUMENTARE

425—427

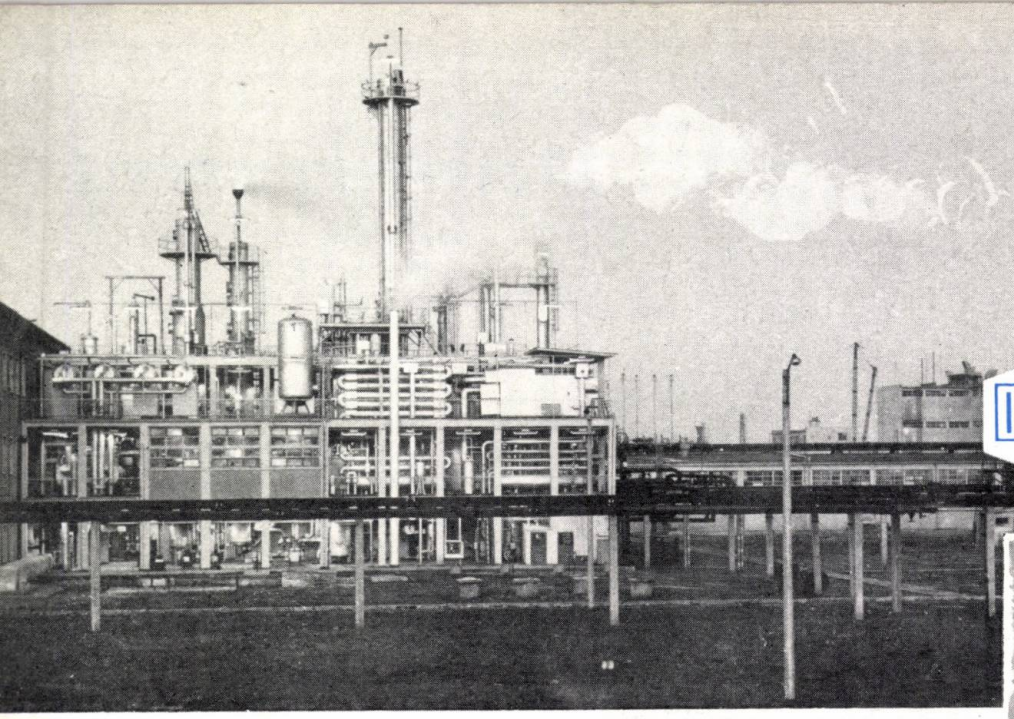
RECENZII

428—432

COMITETUL DE REDACŢIE

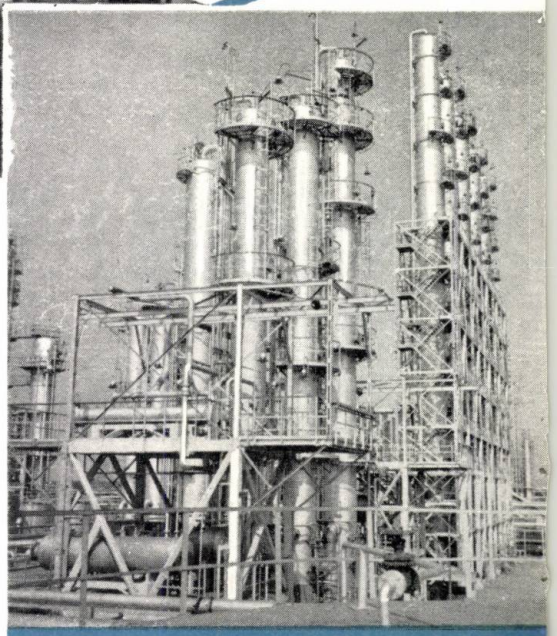
Ing. dr. **I. Moldovan,** redactor responsabil, ing. **Edith Beral,** prof. dr. ing. **E. Bratu,** membru corespondent al Academiei R.P.R., Laureat al Premiului de Stat, ing. **L. Claudian,** conf. **I. Drimuş,** Laureat al Premiului de Stat, ing. **V. Hossu,** ing, **R. Mihail,** Laureat al Premiului de Stat, acad. prof. dr. ing. **C. D. Neniţescu,** Laureat al Premiului de Stat, prof. dr. **I. V. Nicolescu,** acad. prof. dr. ing. **Cr. Simionescu.** Laureat al Premiului de Stat, ing. **Th. Sorin,** prof. dr. ing. **M. Zapan,**

Fotografia de pe coperta I reprezintă un aspect de la Combinatul chimic — Făgăraş.



INDUSTRIALEXPORT

FOREIGN TRADE STATE COMPANY
BUCHAREST
ROMANIAN PEOPLE'S REPUBLIC



"INDUSTRIALEXPORT"
BUCHAREST RUMANIA
2, Gabriel Peri Street ✦ Telex 224 ✦ Telephone 116

FOR THE SETTING UP OF CHEMICAL AND PETROCHEMICAL FACTORIES

- **secures on the spot, in laboratories and pilot plants, through the specialized Rumanian institutes and works the carrying out of studies concerning raw materials in view of establishing the optimum technological process;**
- **draws up any designs required;**
- **ensures the prompt delivery of high quality equipment.**

Mounting and commissioning as well as the training of operators are provided by highly skilled Rumanian specialists.

«INDUSTRIALEXPORT»
BUCAREST ROUMANIE
2, rue Gabriel Péri ✦ Télex 224 ✦ Téléphone 116

POUR LA CONSTRUCTION DE FABRIQUES CHIMIQUES ET PÉTROCHIMIQUES

- **grâce aux instituts spécialisés et aux usines de la R.P.R., assure l'exécution sur place, en laboratoire et dans des stations-pilote, de recherches concernant les matières premières en vue d'établir le procédé technologique optimum;**
- **élabore les projets nécessaires;**
- **assure la livraison, à bref délai, d'outillages de qualité supérieure.**

Le montage et la mise en route des installations, ainsi que la formation des cadres chargés de les desservir sont effectués par des spécialistes roumains hautement qualifiés.

М. Ман, Л. Кристеску, А. Попеску и А. Нечу: **Ряд аспектов относительно получения комплексных удобрений на основе фосфатов аммония.**

В лабораторных условиях установлены возможности получения продукта 15:30:15, посредством аммонизации фосфорной кислоты 38% P_2O_5, получаемой при обработке вьетнамского фосфорита H_2SO_4, при корректировании соотношения $N:P_2O_5$ 80—90% раствором азотата аммония или 60—80% раствором мочевины, с добавлением KCl (60% K_2O) и гранулированием с рециркуляцией.

Сушка гранулей посредством флюидизации обусловила минимальную продолжительность сушки с потерей азота менее 1%. Производственные выходы составили 99—100% для P_2O_5 и 97—98% для аммиака.

Гранули с влажностью до 1% сохранялись хорошо при относительной влажности до 83%.

Rev. Chim. **14**, 7, p. 375
Д.К. 631.893.12

М. Фрухтер и М. Скумпу: **Сульфатирование летучей пыли сульфатом железа в цветной металлургии.**

Предлагается новая и экономически более выгодная технология для растворения металлов в летучих порошках из цветной металлургии для устранения затруднений благодаря растворимости вследствие их обычного сульфатирования. Таким образом избегается переход в раствор мышьяка и сурьмы из летучих порошков, вызывающих серьезные затруднения при переработке этих растворов.

С помощью предлагаемой технологии можно извлекать с высокими выходами цинк, кадмий и медь, присутствующие в летучих пылях.

Способ отличается рядом положительных экономических аспектов, поскольку исключается применение концентрированной серной кислоты, заменяемой сульфатом железа, являющимся отходом различных производств.

Rev. Chim. **14**, 7, p. 381
Д.К. 669.011.9:546.722.226

М. Иову: **Реакции поликонденсации с органо-алюминиевым катализаторами.**

Поликонденсация бензилхлорида с ним самим или с рядом галоидпроизводных, с различными ароматическими углеводородами в присутствии алкил-алюминиевых сесквигалогенидов является весьма выгодной, поскольку она не нуждается в уже приготовленном катализаторе, как например $AlCl_3$, а лишь только в алюминии, образующем катализатор с одним из компонентов реакции поликонденсации. При использовании нового типа катализатора получаются более высокие молекулярные веса, чем при использовании $AlCl_3$ для той же реакции, как например поликонденсация 1,2—дихлорэтана с бензолом.

Rev. Chim. **14**, 7, p. 385
Д.К. 678.68:547.256.2

Содержание

М. Ман, Л. Кристеску, А. Попеску, и А. Нечу, Ряд аспектов относительно получения комплексных удобрений на основе фосфатов аммония 375
М. Фрухтер и М. Скумпу, Сульфатирование летучей пыли сульфатом железа в цветной металлургии 381
М. Иову, Реакции поликонденсирования с органо-алюминевыми катализаторами .. 385
К. Стругару и И. Истрате, Продукты изготовленные из бутилового каучука, устойчивые на действие высоких температур, влаги и динамических нагрузок. Диафрагмы для вулканизации покрышек 391
К. Бодя, В. Чурдару и Д. Индря, Соласодин — сырье для стероидов .. 398
Ф. Попеску и Т. Басарабеску, Изучение некоторых свойств неионогенных продуктов типа алкилфенолов, алкилкрезолов, полигликолэфиров, ацилполигликолэфиров и алкилфенолформалдегидных полиоксиэтилированных смол..... 400
Х. Беднар, К вопросу рефрактометрического исследования комплексных соединений 403
ХРОНИКА 408

ЛАБОРАТОРИЯ

Р. Рипан и Г. Поп, Применение аскорбиновой кислоты для полярографического анализа. Заметка I. Полярографическое определение селена, теллура, свинца, цинка, кадмия и меди в анодном шламе от электролиза меди..... 411
Р. Рипан и Г. Поп, Применение аскорбиновой кислоты в гравиметрическом анализе. Заметка II. Отделение и гравиметрическое определение селена, теллура и золота в анодном шламе от электролиза меди 413
П. Поповић, Разделение α— и γ— пиколина в присутствии ацетальдегида и аммиака путем хроматографии распределения газа — жидкости 414

РАЗДЕЛ МОЛОДОГО ИНЖЕНЕРА

Е. Грюнвальд и Ч. Вархели, Исследование использования комплексных кобальт (III) — и хром (III) — аминовых соединений в качестве добавок для блеска в никелировочных ваннах 416

ОХРАНА ТРУДА 423

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

А. Жерман и Г. Жанта, Новый метод комплексометрического определения каолина 424
ДОКУМЕНТАЦИЯ 425
КРИТИКА И БИБЛИОГРАФИЯ 428

К. Стругару и И. Истрате: **Продукты изготовленные из бутилового каучука, устойчивые на действие высоких температур, влаги и динамических нагрузок. Диафрагмы для вулканизации покрышек.**

В настоящей статье рассматривается вопрос использования бутилового каучука значительной ненасыщенности (2,1—2,2%) в производстве термо- и влагоустойчивых изделий. Авторы рассматривают влияние: галогенированных веществ, активной загрузки, ретикуляционных агентов, окиси цинка, пластификаторов и противоокислителей. Приводятся практические результаты, полученные с диафрагмами, изготовленными по одному из испытанных рецептов в ходе исследования. Изучение этого вопроса продолжается.

Rev. Chim. **14**, 7, p. 391
Д.К. 678.742:678.063

К. Бодя, В. Чурдару и Д. Индря **Соласодин — сырье для стероидов.**

Указывается, что Solanum aviculare Forst может явиться сырьем для промышленного получения содасодина. Сбор растения может производиться трижды в течение вегетативного периода, в условиях нормального года.

Указывается метод промышленного экстрагирования соласодина из Solanum aviculare, использующего в качестве агента для вытяжки гликоалкалоидов раствор уксусной кислоты 5%.

Среднее содержание сырого соласодина в растительном материале составляет 1%, а рекристаллизованного соласодина 0,9%.

Rev. Chim. **14**, 7, p. 398
Д.К. 547.944.3:577.17

Ф. Попеску и Т. Басарабеску: **Изучение некоторых свойств неионогенных продуктов типа алкилфенолов, алкилкрезолов, полигликолэфиров, ацилполигликолэфиров и алкилфенолформалдегидных полиоксиэтилированных смол.**

В настоящей работе освещаются результаты лабораторных исследований, проведенных для изучения свойств ряда синтезированных продуктов, а именно: устойчивость пены, смачивающей способности и удельного веса в зависимости от степени оксиэтилирования.

Rev. Chim. **14**, 7, p. 400
Д.К. 661. 185

Х. Беднар: **К вопросу рефрактометрического исследования комплексных соединений.**

В настоящей работе вкратце излагаются косвенные рефрактометрические методы, применяемые для выявления образования ряда комплексных соединений или высшего порядка в водном растворе, в которых учитывается либо специфическое удельное переломление, либо даже коэффициент переломления в качестве добавляемых величин для той или иной смеси.

Во второй части описывается оригинальная техника работы с изопереломляющимися растворами (с одинаковым коэффициентом переломления обоих растворов бинарной смеси).

Эта техника отличается рядом преимуществ по сравнению со способами применяемыми до настоящего времени, значительно упрощая расчет и оценку результатов.

Предлагаемый метод был проверен также и другими способами, причем были получены воспроизводимые результаты.

Rev. Chim. **14**, 7, p. 403
Д.К. 535.322.4:54—386

Р. Рипан и Г. Поп: **Применение аскорбиновой кислоты для полярографического анализа. Заметка I. Полярографическое определение селена, теллура, свинца, цинка, кадмия и меди в анодном шламе от электролиза меди.**

Посредством восстановления аскорбиновой кислотой удалось определить полярографически небольшие количества цинка и кадмия в анодном шламе с большим содержанием селена, теллура и меди. Метод можно успешно применить для определения небольших количеств цинка и кадмия в богатых медью комплексных сульфитах. Определение этих 6 элементов продолжается менее 8 часов.

Rev. Chim. **14**, 7, p. 411
Д.К. 669.35:547.475.2:545.33

Р. Рипан и Г. Поп: **Применение аскорбиновой кислоты в гравиметрическом анализе. Заметка II. Отделение и гравиметрическое определение селена, теллура и золота в анодном шламе от электролиза меди.**

Описываются условия определения селена, теллура и золота гравиметрическим способом в анодном шламе с использованием аскорбиновой кислоты.

Указываются условия отделения золота от селена и теллура, при соотношениях 1/500 Au/Se и 1/500 Au/Te.

Описываемый метод имеет преимущества в отношении быстроты и может быть применен для определения золота и селена в теллуре, а также для определения золота в селене и теллуре.

Rev. Chim. **14**, 7, p. 413
Д.К. 546.23/.24:546.59:547.475.2:545.1

П. Попович: **Разделение α- и γ-пиколина в присутствии ацетальдегида и аммиака хроматографией путем распределения газа — жидкости.**

Проведение хроматографического отделения α- и γ-пиколина в присутствии уксусного альдегида и аммиака является возможным на пропитанной целитом диглицериновой колонке. Продолжительность анализа составляет примерно 6—7 мин., причем получаемая воспроизводимость является удовлетворительной; погрешности анализа не превышают допускаемых пределов.

Описанный анализ может быть с успехом применен для контроля процесса синтеза пиколина из уксусного альдегида и аммиака.

Rev. Chim. **14**, 7, p. 414
Д.К. 547.822.4:545.844

А. Жерман и Г. Жанта: **Новый метод комплексометрического определения каолина.**

Разработан новый точный метод комплексометрического определения каолина; продолжительность одного анализа — 6 часов, при средней относительной погрешности около ± 0,3%. Метод основан на следующем принципе: производят разложение каолина $NaKCO_3$ и после быстрого приведения окиси кремния в нерастворимое состояние посредством крахмала в получаемом фильтрате без всякого разделения ионы Al^{3+}, Fe^{3+}, Ca^{2+} и Mg^{2+} определяются комплексометрическим способом.

Rev. Chim. **14**, 7, p. 424
Д.К. 666.321:54—386

M. Man, L. Cristescu, A. Popescu and A. Neciu: **Some aspects concerning the obtention of complex fertilizers based on ammonium phosphates.**

Laboratory works were carried out to establish the conditions required to obtain the 15 : 30 : 15 product. They consisted of the ammonisation of the 38% P_2O_5 phosphoric acid obtained by attacking with H_2SO_4 the Vietnamese phosphorite, correction of the N: P_2O_5 ratio with a 80—90% solution of ammonium nitrate or with a 60—80% urea solution, KCl (60% K_2O) addition and return granulation.

The drying of granules by fluidisation required a minimum drying time with nitrogen losses below 1%.

The manufacturing yields were 99—100% for P_2O_5 and 97—98% for ammonia.

Granules containing less than 1% moisture behaved satisfactorily during storage at a relative moisture up to 83%.

Rev. Chim. **14**, 7, p. 375
D.C. 631.893.12

M. Fruchter and M. Scumpu: **The sulphatisation of volatile dusts by means of iron sulphate in the non-ferrous metallurgy.**

A new technology is suggested for the solubilization of metals contained by the volatile dusts used in the non-ferrous metallurgy in order to overcome the difficulties arising from their solubilization by usual sulphatisation. The serious difficulties met with on processing these solutions as a result of the dissolution of arsen and stibium contained by the volatile dusts are thus avoided.

The technology suggested is highly efficient in extracting zinc, cadmium and copper from volatile dusts. Some economic advantages are derived from the substitution of concentrated sulphuric acid with ferrous sulphate obtainable as waste product from many manufacturing processes.

Rev. Chim. **14**, 7, p. 381
D.C. 669.011.9 :546.722.226

M. Iovu: **Polycondensation reactions with organic-aluminic catalysts.**

Polycondensation of benzyl chloride with itself or of some halogenated derivatives with different aromatic hydrocarbons in the presence of alkylaluminic sesquihalogenides is very advantageous as not requiring a ready-made catalyst such as $AlCl_3$, but only aluminium which forms the catalyst with one of the components of polycondensation reaction. Higher molecular weights are obtained by using the new type of catalysts than by using $AlCl_3$ in the same reaction as for instance the polycondensation of 1,2-dichlorethane with benzene.

Rev. Chim. **14**, 7, p. 385
D.C. 678.68 :547.256.2

Contents

M. Man, L. Cristescu, A. Popescu and A. Neciu, Some aspects concerning the obtention of complex fertilizers based on ammonium phosphates 375

M. Fruchter and M. Scumpu, The sulphatisation of volatile dusts by means of iron sulphate in the non-ferrous metallurgy 381

M. Iovu, Polycondensation reactions with organic-aluminic catalysts 385

C. Strugaru and I. Istrate, Products resistant to high temperatures, moisture and dynamic stresses based on butyl rubber. Diaphragms for tire vulcanisation 391

C. Bodea, V. Ciurdaru and D. Indrea, Solasodine as a raw material for steroids. 398

F. Popescu and T. Basarabescu, Studying the properties of nonionic products of the type: alkylphenols, alkylcresols polyglycolethers, acylpolyglycolethers and polyoxyethylated alkylphenolformaldehydic resins 400

H. Bednar, A contribution to the refractometric study of complex combinations 403

CHRONICLE 408

LABORATORY

R. Ripan and Gh. Pop, The utilisation of acorbic acid in the polarographic analysis. Note I. The polarographic determination of selenium, tellurium, lead, zinc, cadmium and copper from the anodic mud issued from copper electrolysis 411

R. Ripan and Gh. Pop, The utilisation of ascorbic acid in the gravimetric analysis. Note II. The separation and gravimetric determination of selenium, tellurium and gold from the anodic mud resulting from copper electrolysis 413

P. Popovici, The separation of α-and γ-picoline in the presence of acetaldehyde and ammonia by gas-liquid partition chromatography 414

THE YOUNG ENGINEER'S GUIDE

E. Grünwald and Cs. Várhelyi, Studies on the use of complex cobalt (III) — and chromium (III) — aminic combinations as lustre additions in nickeling bathes 416

LABOUR PROTECTION 423

BRIEF REPORTS

A. German and G. Geantă, A new method for the complexometric determination of caolin 424

DOCUMENTATION 425

REVIEWS 428

C. Strugaru and I. Istrate: **Products resistant to high temperatures moisture and dynamic stresses based on butyl rubber. Diaphragms for tire vulcanisation.**

The paper discusses the problem of using highly non-saturated butyl rubber (2,1−2,2%) in manufacturing heat- and moisture resistant products. Experimental studies were carried out on the influence of halogenated substances, active charge, cross-linking agents, zinc oxide, plasticizers and antioxidants. Some information is given concerning the results obtained with the diaphragms manufactured according to one of the recipes tested.

Rev. Chim. **14**, 7, p. 391
D.C. 678.742:678.063

C. Bodea, V. Ciurdaru and D. Indrea: **Solasodine as a raw material for steroids.**

Solanum aviculare Forst, represents a valuable raw material for the industrial production of solasodine. One describes a new industrially applicable method for the extraction of solasodine from *Solanum aviculare* using a 5% aqueous solution of acetic acid as an extraction agent of glycoalkaloids.

The average crude solasodine content of the dried vegetal material is 1% and that of recrystallised solasodine 0,9%.

Rev. Chim. **14**, 7, p. 398
D.C. 547.944.3:577.17

F. Popescu and T. Basarabescu: **Studying the properties of nonionic products of the type: alkylphenols, alkylcresols polyglycolethers, acylpolyglycolethers and polyoxyethylated alkylphenol-formaldehydic resins.**

The results are given of laboratory research work conducted in order to study certain properties of the synthetized products, namely the stability of foam, of the wetting capacity and density depending on oxyethylation degree.

Rev. Chim. **14**, 7, p. 400
D.C. 661.185

H. Bednar: **A contribution to the refractometric study of complex combinations.**

This paper shortly describes the indirect refractometric methods used to disclose the formation of some complex or high-grade combinations in the aqueous solution, where either the specific refraction or even the refraction index are considered additive values for a mixture.

The second part contains an original working method with isorefractible solutions (the refraction index being the same for both solutions of a binary mixture).

This way of working presents a series of advantages as compared to previous methods by considerably simplifying the method of calculation and evaluation of results.

Reproductible results have been obtained from using other methods to check the method suggested.

Rev. Chim. **14**, 7, p. 403
D.C. 535.322.4:54−386

R. Ripan and Gh. Pop: **The utilisation of ascorbic acid in the polarographic analysis. Note I. The polarographic determination of selenium, tellurium, lead, zinc, cadmium and copper from the anodic mud issued from copper electrolysis.**

Reduction with ascorbic acid allowed to determine polarographically small quantities of zinc and cadmium in the anodic mud with high content of selenium, tellurium and copper. The method may successfully be used to determine low quantities of zinc and cadmium contained by copper-rich complex sulphides. The determination of these 6 elements requires less than 8 hours.

Rev. Chim. **14**, 7, p. 411
D.C. 669.35:547.475.2:545.33

R. Ripan and Gh. Pop: **The utilisation of ascorbic acid in the gravimetric analysis. Note II. The separation and gravimetric determination of selenium, tellurium and gold from the anodic mud resulting from copper electrolysis.**

The gravimetric determination conditions of selenium, tellurium and gold contained by the anodic mud by means of ascorbic acid are described. The separation conditions of gold from selenium and tellurium for ratios Au/Se and Au/Te of 1/500 are pointed out. The method offers advantages in respect of rapidity and may be applied to the determination of gold in selenium and tellurium.

Rev. Chim. **14**, 7, p. 413
D.C. 546.23/.24:546.59:547.475.2:545.1

P. Popovici: **The separation of α- and γ-pycoline in the presence of acetaldehyde and ammonia by gas-liquid partition chromatography.**

The chromatographic separation of α- and γ-pycoline in the presence of acetaldehyde and ammonia is possible on a Cellite impregnated diglycerine column. An analysis lasts about 6−7 min and its reproductibility is satisfactory; the analytical errors are situated within the limits of admissible errors.

The analysis described may successfully be used to control the synthesis process of pycoline from acetaldehyde and ammonia.

Rev. Chim. **14**, 7, p. 414
D.C. 547.822.4:545.844

A. German and G. Geantă: **A new method for the complexometric determination of caolin.**

A rapid and accurate method has been worked out for the complexometric determination of caolin; the analysis requires about 6 hours and the mean relative error is of ±0,3%. The principle of this method is as follows: decomposition of caolin is achieved with $NaKCO_3$ and after the rapid insolubilisation of silicium with starch, the Al^{3+}, Fe^{3+}, Ca^{2+} and Mg^{2+} ions are complexometrically determined in the filtrate obtained without any separation.

Rev. Chim. **14**, 7, p. 424
D.C. 666.321:54−386

Sommaire

M. Man, L. Cristescu, A. Popescu et A. Neciu, Quelques aspects de l'obtention des engrais complexes à base de phosphates d'ammonium 375

M. Fruchter et M. Scumpu, La sulfatisation par le sulfate de fer des poussières volatiles de la métallurgie non-ferreuse 381

M. Iovu, Réactions de polycondensation à l'aide de catalyseurs organo-aluminiques 385

C. Strugaru et I. Istrate, Produits à base de caoutchouc butyle, résistants aux températures élevées, à l'humidité et aux sollicitations dynamiques. Diaphragmes pour la vulcanisation des pneus 391

C. Bodea, V. Ciudaru et D. Indrea, La solasodine, matière première pour les stéroïdes. 398

F. Popescu et T. Basarabescu, Etude des propriétés des produits non-ionogènes du type: polyglycoléthers des alkylphénols et alkylcrésols, acylpolyglycoléthers et polyglycoléthers des résines alkylphénol-formaldéhyde 400

H. Bednar, Contribution à l'étude réfractométrique des combinaisons complexes 403

CHRONIQUE 408

LABORATOIRE

R. Ripan et Gh. Pop, Utilisation de l'acide ascorbique dans l'analyse polarographique. Note I. Détermination polarographique du sélénium, du tellure, du plomb, du zinc, du cadmium et du cuivre des boues anodiques provenant de l'électrolyse du cuivre 411

R. Ripan et Gh. Pop, Utilisation de l'acide ascorbique dans l'analyse gravimétrique. Note II. Séparation et dosage gravimétrique du sélénium, du tellure et de l'or des boues anodiques provenant de l'électrolyse du cuivre 413

P. Popovici, Séparation de l'α- et γ-picoline en présence d'acétaldehyde et d'ammoniac par chromatographie de partition gaz-liquide 414

RUBRIQUE DU JEUNE INGÉNIEUR

E. Grünwald et Cs. Várhelyi, Sur l'utilisation des combinaisons complexes cobalt (III) — et chromo (III) — aminiques comme adjuvants pour le brillant dans les bains de nickelage 416

SÉCURITÉ DU TRAVAIL 423

BRÈVES COMMUNICATIONS

A. German et G. Geantă, Nouvelle méthode de dosage complexométrique du kaolin 424

DOCUMENTATION 425

BIBLIOGRAPHIE 428

Inhalt

M. Man, L. Cristescu, A. Popescu und A Neciu, Einige Betrachtungen über die Herstellung von Komplexdüngemitteln auf Basis von Ammonphosphaten 375

M. Fruchter und M. Scumpu, Die Sulfatisierung des flüchtigen Staubes aus der Nichteisenmetallurgie mit Eisensulfat 381

M. Iovu, Polikondensationsreaktionen mit Organoaluminiumkatalysatoren 385

C. Strugaru und I. Istrate, Gegen erhöhte Temperaturen, Feuchtigkeit und dynamische Belastungen beständige Produkte auf Basis von Butylkautschuk. Diaphragmen für die Vulkanisation von Reifen 391

C. Bodea, V. Ciurdaru und D. Indrea, Solasodin — ein Rohstoff für Steroiden 398

F. Popescu und T. Basarabescu, Das Studium einiger Eigenschaften von nichtionogenen Produkten vom Typ: Alkylphenole, Alkylkresole Polyglykoläther, Acylpolyglykoläther und Alkylphenolformaldehydharze 400

H. Bednar, Beiträge zum refraktometrischen Studium der Komplexverbindungen 403

CHRONIK 408

LABORATORIUM

R. Ripan und Gh. Pop, Die Anwendung von Ascorbinsäure in der polarographischen Analyse. I-te Notiz. Die polarographische Bestimmung von Selen, Tellur, Blei, Zink, Cadmium und Kupfer aus dem anodischen Schlamm der Kupferelektrolyse 411

R. Ripan und Gh. Pop, Die Anwendung von Ascorbinsäure in der gravimetrischen Analyse. II-te Notiz. Die Trennung und gravimetrische Bestimmung von Selen, Tellur und Gold aus dem anodischen Schlamm der Kupferelektrolyse 413

P. Popovici, Die Trennung von α- und γ-Pikolin in Gegenwart von Essigsäurealdehyd und Ammoniak durch Verteilungschromatographie gas-flüssig 414

FÜR DEN JUNGINGENIEUR

E. Grünwald und Cs. Várhelyi, Untersuchungen zur Anwendung der komplexen Cobalt (III)- und Chrom (III)-aminverbindungen als Glanzzusätze in den Nickelierbädern 416

ARBEITSSCHUTZ 423

KURZBERICHTE

A. German und G. Geantă, Eine neue Methode zur komplexometrischen Bestimmung von Kaolin 424

DOKUMENTATION 425

ZEITSCHRIFTEN-UND BUCHBESPRECHUNGEN 428

RUMANIAN CHLORINATED INSECTICIDES

A) *Non-conditioned*

DETOXAN® (Dichlor - diphenyl - trichloretan)
concentrations : 70% and 85% isomer *pp'*

HEXACHLORAN® (Hexachlorcyclohexane)
concentrations : 12—14% and 30% gama isomer

B) *Conditioned in powder form*

DETOX® (contains as active substance 5% dichlor-diphenyl-trichloretane with 70% isomer *pp'*)

HECLOTOX® (contains as active substance 1,5% or 3% hexachlor-cyclohexane gama isomer)

DUPLITOX® (contains as active substance a mixture composed of 5% dichlor-diphenyl-trichloretane with 70% isomer *pp'* and 3% hexachlor-cyclohexane isomer gama)

® = *The trade-marks are internationally registered.*

Sole exporters:

CHIMIMPORT

CHIMIMPORT BUCUREȘTI

Possessing a considerable amount of raw materials and most up-to-date equipment, the Rumanian chemical industry supplies high quality chlorinated insecticides.

BUCHAREST • BD. REPUBLICII, 10
P.O.B. 525 • TELEPHONE 16.06,36 • TELEX 215

REVISTA DE CHIMIE
Vol. 14 1963 nr. 7

Lc
y 15172/63

UNELE ASPECTE PRIVIND OBȚINEREA ÎNGRĂȘĂMINTELOR COMPLEXE PE BAZĂ DE FOSFAȚI DE AMONIU

Marinela Man, Laurenția Cristescu, Ana Popescu și Ariadna Neciu

Intensificarea producției agricole, folosind ca element de bază chimizarea agriculturii și, în primul rînd, creșterea consumului de îngrășăminte, a determinat dezvoltarea studiilor privind extinderea sortimentelor de îngrășăminte, condiționate de diversitatea factorilor agrotehnici.

Economicitatea folosirii îngrășămintelor complexe concentrate, care prezintă avantajul de a conține mai multe elemente nutritive, precum și proprietățile fizico-chimice bune ale îngrășămintelor binare N—P sub formă de fosfat monoamoniacal și fosfat diamoniacal au dat un impuls nou fabricării acestor îngrășăminte. În S.U.A., în anul 1960—1961 producția acestora a fost de 300 000 t P_2O_5, cu 28% mai mult decît în 1959—1960, reprezentînd astfel 10% din producția totală de îngrășăminte fosfatice [1].

În țara noastră, în urma experimentărilor efectuate și ținînd seama totodată de condițiile naturale existente, s-a elaborat un plan de dezvoltare a folosirii îngrășămintelor, care precizează necesitatea introducerii în fabricație a îngrășămintelor concentrate și complexe care să conțină P_2O_5 minimum 70% solubil în apă.

Cerințele agriculturii de a se produce sortimentele: 15—30—15, 15—45—0 și 25—25—0 în cantități de sute de mii de tone fiecare au determinat studierea posibilității obținerii acestor sortimente folosind ca materie primă fosforul disponibil, și anume fosforita din R. D. Vietnam.

Valoarea potențială ca îngrășămînt a fosfaților de amoniu mono- și diamoniacal este de mult recunoscută. Utilizînd acidul ortofosforic pentru a fixa fie amoniacul sintetic, fie cel produs secundar în industria cocsochimică, se obțin produse în care atît acidul cît și baza sînt elemente nutritive.

Obținerea fosfaților de amoniu s-a dezvoltat o dată cu fabricarea acidului fosforic, la început folosindu-se acidul obținut pe cale termică, mai tîrziu și acidul obținut pe cale umedă, care, fiind mai ieftin, a accelerat producerea fosfaților de amoniu în cantitate din ce în ce mai mare.

În prezent, fabricarea fosfaților de amoniu crește rapid, și aceasta datorită unor avantaje importante pe care le prezintă aceste produse. Concentrația în substanțe nutritive — peste 68%, atingînd chiar 74% —, solubilitatea mare în apă, proprietățile fizice bune care ușurează aplicarea, precum și prețurile scăzute la transport, ambalare și manipulare — pe tona de substanță activă — fac ca fosfații de amoniu să concureze, în anumite domenii, cu îngrășămintele obișnuite chiar cînd prețul de cost loco fabrică al acestora este mai mic.

În general, fosfații de amoniu se folosesc în mică măsură ca îngrășămînt direct, în schimb, datorită proprietăților fizico-chimice bune și compatibilității lor cu mai toate îngrășămintele obișnuite, aceștia reprezintă de cele mai multe ori produsul de bază cu fosfor pentru fabricarea celor mai variate rețete de îngrășăminte concentrate, în amestec cu altele.

La ICECHIM, în cadrul laboratorului de îngrășăminte, s-a pus problema studierii obținerii îngrășămintelor complexe N : P : K de tipul 15—30—15 prin amonizarea acidului fosforic umed din rocă fosfatică din R. D. Vietnam, corectarea raportului N : P fie cu azotat de amoniu, fie cu uree și adăugarea de clorură de potasiu.

Încercări de laborator

Amoniacul reacționează rapid cu acidul fosforic în soluție apoasă, cu degajare mare de căldură. Reacțiile care au loc sînt următoarele:

$$H_3PO_{4sol.} + NH_{3gaz} \longrightarrow NH_4H_2PO_4 \quad \Delta H = -32{,}19 \text{ kcal/g mol} \tag{1}$$

$$H_3PO_{4sol.} + 2NH_{3gaz} \longrightarrow (NH_4)_2HPO_4 \quad \Delta H = -51{,}45 \text{ kcal/g mol} \tag{2}$$

Astfel, din reacție, după ecuațiile menționate, pentru fiecare kilogram de NH_3 rezultă o cantitate de căldură care produce evaporarea a 3,24 kg apă, respectiv a 2,59 kg apă atunci cînd se obține fosfat diamoniacal.

În cazul folosirii acidului fosforic obținut prin atac umed, impuritățile dizolvate și cele în suspensie intră în reacție, după ecuațiile prezentate schematic, astfel:

$$H_2SiF_6 + 6NH_3 + (2+n)\,H_2O \longrightarrow 6NH_4F + SiO_2nH_2O \tag{3}$$

$$2CaSO_4 + H_3PO_4 + 2NH_3 \longrightarrow 2CaHPO_4 + 2(NH_4)_2SO_4 \tag{4}$$

$$H_2SO_4 + 2NH_3 \longrightarrow (NH_4)_2SO_4 \quad \Delta H = -65{,}9 \text{ kcal/g mol.} \tag{5}$$

Fierul și aluminiul și, în general, metalele trivalente dizolvate în acid fosforic precipită în timpul amonizării ca ortofosfați. Cercetările științifice și practica industrială au arătat influența negativă a acestora asupra micșorării conținutului de P_2O_5 solubil în apă și asupra creșterii P_2O_5 solubil în citrat.

Fosfații solubili în citrat se formează la amonizarea parțială a acidului fosforic la un pH = 0,5 și cresc simțitor pînă la pH = 2,5—3. Cînd viteza de amonizare este mică, de ordinul a 50—60 m^3/m^3.h, s-a constatat că la pH-ul amintit se formează fosfați de fier, respectiv aluminiu și amoniu, puși în evidență prin analiza chimică a precipitatului, care reține absorbită o cantitate apreciabilă de amoniac, provocînd gelificarea soluției. Pentru evitarea acestui inconvenient, viteza de amonizare trebuie să fie mai mare, în care caz trecerea prin «pH-ul critic» să se poată face repede.

Fazele principale la obținerea fosfaților de amoniu sînt:

— Neutralizarea acidului fosforic cu NH_3.

— Amestecarea pulpei cu NH_4NO_3, respectiv $(NH_2)_2CO$ și KCl și granularea cu retur.

— Uscarea granulelor și sortarea lor.

— Condiționarea produsului finit.

Neutralizarea acidului fosforic cu amoniac

Dintre fosfatul mono- și diamoniacal, fosfatul diamoniacal este cel mai indicat a fi folosit ca îngrășămînt, datorită proporției relativ mari de azot la fosfor (2 moli NH_3 la 1 mol H_3PO_4) și conținutului total ridicat de substanțe nutritive.

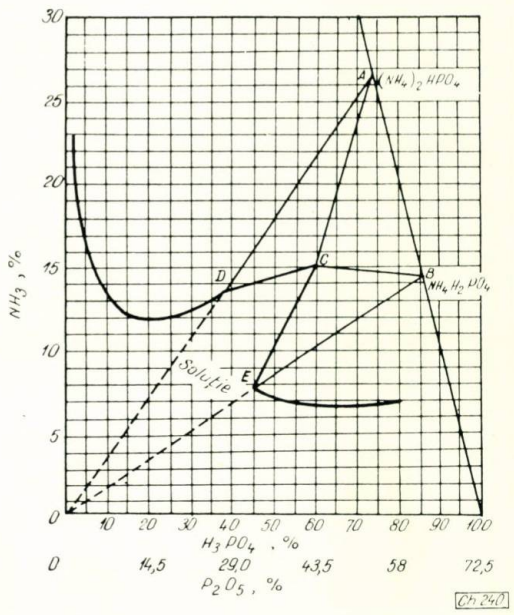


Fig. 1. Diagrama sistemului $NH_3—H_3PO_4—H_2O$ la temperatura de 75°C.

Diagrama din figura 1 arată o parte a sistemului ternar $NH_3—H_3PO_4—H_2O$, și anume izoterma de 75°C. Solubilitatea fosfatului monoamoniacal pentru o soluție cu raportul molar $NH_3 : H_3PO_4$ de 1 : 1 este indicată de punctul *E*, iar pentru fosfatul diamoniacal, într-o soluție cu raportul molar 2:1, este arătată de punctul *D*. Cînd cei doi fosfați sînt în amestec în proporția indicată de punctul *C*, solubilitatea amestecului este mai mare decît a fiecărui component în parte, la aceeași temperatură. Această relație, ca de altfel și discuțiile următoare sînt valabile și pentru alte temperaturi.

Liniile *OE* și *OD* reprezintă compoziția soluțiilor pure de fosfat monoamoniacal, respectiv diamoniacal.

Sub linia *DCE* există numai soluție și nu apar nici un fel de cristale. În triunghiul *CBE*, singura fază solidă este fosfatul monoamoniacal, iar în triunghiul *ACD* — fosfatul diamoniacal. Cu alte cuvinte, fosfatul monoamoniacal se poate obține din soluții saturate care au un raport molar $NH_3 : H_3PO_4$ care variază între 1,0 și 1,43, iar fosfatul diamoniacal, din soluțiile cu un raport molar cuprins între 1,43 și 2,0.

Pentru obținerea unui îngrășămînt uniform este de dorit ca pulpa rezultată la amonizare să fie cît mai omogenă, respectiv să nu apară nici un fel de cristale.

În acest caz, este de dorit a se lucra în condiții în care rezultă o pulpă cu o compoziție sub aceea arătată de linia *DCE* și cît mai aproape de punctul triplu *C*. Pe măsură ce crește raportul molar $NH_3 : H_3PO_4$ de la 1 spre 2, tensiunea de vapori a NH_3 deasupra soluțiilor de amonizare crește simțitor, așa după cum se vede în figura 2, mărindu-se astfel pierderile de NH_3. Din aceste motive s-a urmărit stabilirea condițiilor optime de obținere a unui îngrășămînt care să conțină fosfat diamoniacal în proporție cît mai mare, cu pierderi minime de amoniac.

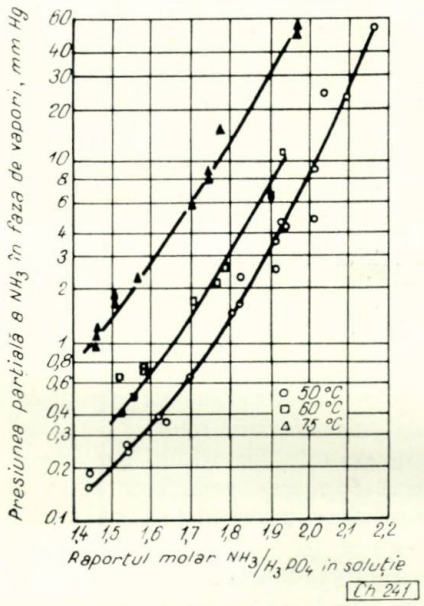


Fig. 2. Presiunea parțială a amoniacului deasupra soluției saturate în sistemul $NH_3-H_3PO_4-H_2O$.

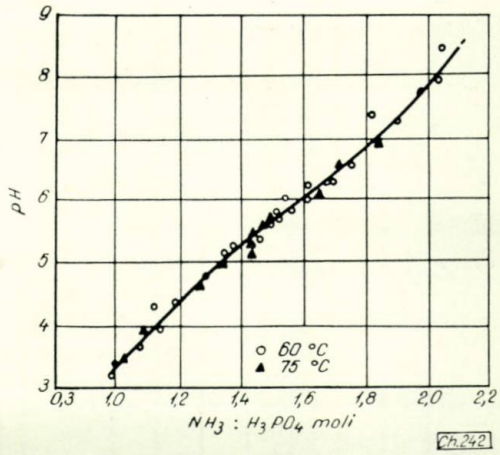


Fig. 3. *p*H-ul soluției saturate în sistemul $NH_3-H_3PO_4-H_2O$.

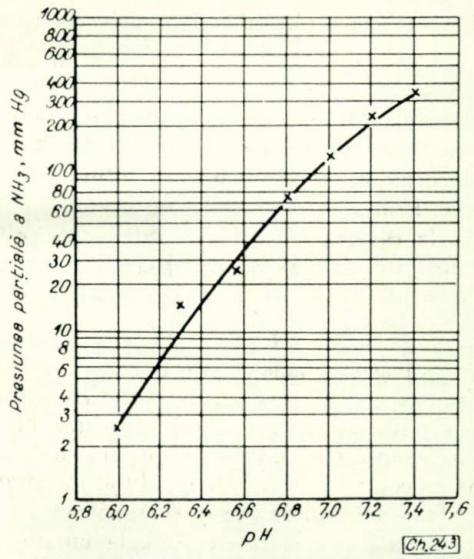


Fig. 4. Variația presiunii parțiale a amoniacului cu *p*H-ul de amonizare pentru temperatura de 90°C.

Din considerații teoretice, verificate de practica industrială, s-a ajuns la concluzia că produsul care conține 80% fosfat diamoniacal și 20% fosfat monoamoniacal este cel mai economic de realizat și are proprietăți fizico-chimice bune.

Materiile prime folosite au fost acidul fosforic obținut prin atacul fosforitei din R. D. Vietnam cu acidul sulfuric și amoniacul gazos.

Compoziția chimică a fosforitei din R. D. Vietnam, a acidului fosforic diluat și concentrat sînt arătate în tabela 1.

Ținînd seamă că cele mai bune rezultate la granulare, atît în ceea ce privește cantitatea de retur cît și modul de formare a granulelor, se obțin cu o pulpă cu un conținut de 20—30% umiditate, s-a lucrat cu un acid fosforic de concentrație 38% P_2O_5.

Viteza de amonizare optimă stabilită a fost de 180—200 $m^3/m^3.h$, apropiată de cea menționată în literatura de specialitate, în care caz pierderile de amoniac sînt sub 1%, valori realizate și în instalațiile industriale moderne, care lucrează după diversele procedee.

Întrucît reacția de formare a fosfatului mono- și diamoniacal este exotermă, cantitatea de căldură degajată fiind apreciabilă, temperatura pulpei ajunge la 104—106°C, cînd se evaporă mai mult de jumătate din apa introdusă în proces. Deoarece vaporii de apă care se formează antrenează cu ei o cantitate apreciabilă de amoniac, condițiile de lucru, în ceea ce privește gradul de amonizare, respectiv *p*H-ul pulpei, concentrația acidului fosforic, viteza de amonizare, trebuie astfel alese încît presiunea parțială a amoniacului deasupra soluției să fie minimă. Or, din motivele arătate, presiunea parțială a amoniacului neputînd fi micșorată prin scăderea corespunzătoare a tempera-

Tabela 1

Materia primă	Compoziția chimică, %								
	P_2O_5	SO_4	CaO	F	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	CO_2	d_{20}
Fosforită din R. D. Vietnam	34,9	—	45,25	2,94	8,60	1,73	2,73	0,95	—
Acid diluat	30,7	3,2	0,2	1,6	0,65	1,33	1,69	—	1,36
Acid concentrat	38,15	3,29	0,136	1,02	0,38	1,41	1,40	—	1,452

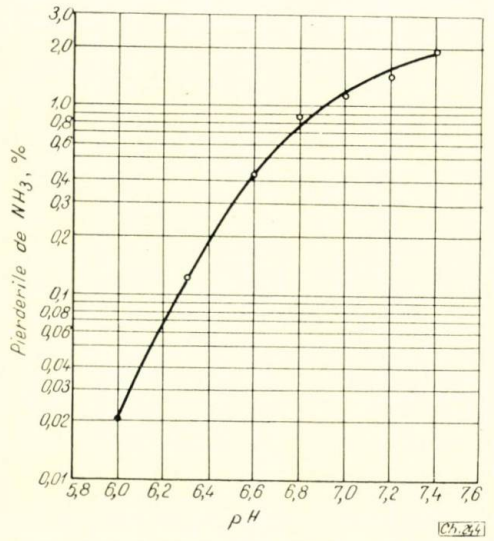


Fig. 5. Variația pierderilor de amoniac cu *p*H-ul de amonizare.

turii, s-a stabilit gradul optim de amonizare, adică raportul molar $NH_3 : H_3PO_4$, prin măsurarea *p*H-ului care variază conform figurii 3, cînd procesul de fabricație decurge în condiții bune și este totodată și economic. Prin analiza chimică s-a urmărit, în pulpa obținută la diverse *p*H-uri de amonizare, proporția dintre fosfatul mono- și diamoniacal, acesta din urmă crescînd de la 45 la 90%, atunci cînd *p*H-ul ia valori cuprinse între 6,0 și 7,2.

Figura 4 reprezintă variația presiunii parțiale a amoniacului deasupra soluției saturate în sistemul $NH_3—H_3PO_4—H_2O$ la temperatura de 90°C, valori determinate de autori și care nu sînt menționate în literatura de specialitate. De aici rezultă că presiunea parțială a amoniacului crește o dată cu *p*H-ul soluției, datorită măririi proporției de fosfat diamoniacal, avînd valori cuprinse între 2,5 mm col. Hg la *p*H = 6,0 și 350 mm col. Hg la *p*H = 7,4.

Ținînd seamă de valorile pierderilor de amoniac arătate în figura 5, precum și de considerațiile menționate s-a ales ca optim gradul de amonizare corespunzător unui amestec de 80% fosfat diamoniacal și 20% fosfat monoamoniacal, adică un raport molar $NH_3 : H_3PO_4$ de 1,75—1,8. În acest caz, valoarea *p*H-ului de amonizare este de 6,6—6,8.

În aceste condiții optime stabilite și pornind de la acidul arătat în tabela 1, s-a obținut o pulpă, care, după corectarea raportului N : P_2O_5 cu azotat de amoniu sau uree și amestecare cu KCl, trece la granulare.

Caracteristicile fizico-chimice ale acesteia sînt arătate în tabela 2.

Tabela 2

COMPOZIȚIA PULPEI REZULTATE LA AMONIZARE

P_2O_{5sol}	= 33,9%;	Al_2O_3	= 1,28%;
P_2O_{5as}	= 36,2%;	F	= 0,85%;
P_2O_{5tot}	= 36,2%;	SiO_2	= 0,49%;
N	= 12,60%;	H_2O	= 25,12%;
$N_{diam.}$	= 10,4%;	d_{20}	= 1,496;
SO_4	= 3,05%;	η_i	= 920 c.P.
CaO	= 0,073%;		
Fe_2O_3	= 1,19%;		

Amestecarea pulpei cu NH_4NO_3, respectiv $(NH_2)_2CO$ și KCl și granularea cu retur

Pentru realizarea granulării în bune condiții este necesară o cantitate mare de retur — în mod obișnuit 1 : 1 la 5 : 1. Aceasta se datorește faptului că materialul supus granulării aduce o cantitate mare de apă și, în ultimă instanță, se formează o cantitate apreciabilă de săruri solubile care măresc faza lichidă.

Utilizarea unei cantități mari de retur este neeconomică, pe de o parte fiindcă reduce productivitatea utilajelor principale, iar pe de altă parte crește cantitatea de materiale ce se manipulează la uscător, moară și site. Din aceste motive, apare necesară stabilirea condițiilor optime de granulare a pulpei cu o cantitate minimă de retur.

În toate cazurile, factorii cei mai importanți care influențează formarea granulelor sînt: umiditatea, temperatura și concentrația în săruri a fazei lichide.

Din compoziția pulpei rezultate la amonizare, care este arătată în tabela 2, reiese că pentru obținerea produsului 15—30—15 este nevoie de adaos suplimentar de azot și clorură de potasiu. Azotul suplimentar poate fi adăugat sau ca azotat de amoniu sau ca uree.

În toate încercările efectuate atît azotatul de amoniu cît și ureea s-au introdus sub formă de soluție de 80—90%, respectiv de 60 și 80%.

S-a ales utilizarea soluțiilor din două considerente: pe de o parte soluțiile luate din diferitele faze ale procesului tehnologic sînt cu 7—10% mai ieftine decît produsul finit sub formă solidă, iar pe de altă parte omogenitatea granulelor se realizează mult mai bine atunci cînd pulpa se amestecă cu soluție și nu cu materiale solide cristaline. Controlul granulării este important, deoarece această operație determină de fapt capacitatea de producție a instalației, viteza de amonizare putînd fi variată în limite largi.

Granularea propriu-zisă se produce corect atunci cînd se iau în considerație anumiți factori care o influențează, și anume:

— faza lichidă din amestec, respectiv apa în care s-au dizolvat diferite săruri care intră în compoziția îngrășămîntului;

— forma sub care se introduc diferiți componenți ai îngrășămîntului;

— calitatea și cantitatea de retur care se recirculă.

Clorura de potasiu utilizată, cu un conținut de 60% K_2O, trebuie să aibă un refuz de circa 15—20% pe sita de 0,5 mm, pentru a se obține granule sferice și uniforme.

Granularea pulpei cu returul, după adăugarea prealabilă a azotului suplimentar și clorurii de potasiu, s-a efectuat pe un granulator-taler de laborator, cu următoarele caracteristici: diametrul talerului = 200 mm, diametrul gulerului = 264 mm, înclinația = 45°, viteza = 34—36 rot/min, capacitatea = 2—3 kg/h.

În tabela 3 se dau rezultatele privind granularea cu soluție de NH_4NO_3 80 și 90%.

Granulele obținute au avut o umiditate cuprinsă între 5 și 5,5%. Din cantitatea de granule rezultată, circa 65—70% o constituia utilul (—4 mm +2 mm),

Tabela 3

VARIAȚIA CANTITĂȚII DE RETUR CU UMIDITATEA PULPEI

Numărul încercării	Umiditatea pulpei, %	Umiditatea retur, %	Variația raportului recirculare cu conc. NH_4NO_3	
			90%	80%
1	42,1	0,65	3:1	3,65:1
2	38,5	0,65	2,82:1	3,32:1
3	34,9	0,65	2,66:1	2,15:1
4	31,8	0,65	2,02:1	2,08:1
5	24,9	0,65	1,35:1	1,28:1
6	24,3	0,65	1,30:1	1,28:1
7	24,1	0,65	1,18:1	1,22:1
8	23,4	0,65	1,08:1	1,19:1

2—3% materialul grob (+4 mm), iar restul de 28—32% materialul fin (—2 mm).

Utilizarea ureei a dus la unele modificări în ceea ce privește granularea, și anume cantitatea de retur a crescut cu 10—15% în comparație cu azotatul de amoniu de aceeași concentrație, ca urmare a creșterii solubilității sărurilor dizolvate în faza lichidă.

De asemenea, umiditatea necesară granulării a fost mai mare, și anume de 6—6,3% față de 5—5,5%.

Uscarea granulelor și sortarea lor

Micșorarea umidității, în cele mai multe cazuri, reduce complet sau în mare măsură tendința de aglomerare la depozitare atît a îngrășămintelor granulate cît și negranulate. Aceasta se datorește faptului că umiditatea favorizează formarea sărurilor solubile, deci a punților cristaline dintre granule, ca urmare a reacțiilor chimice care au loc în faza solidă.

Granulele atît cu azotat de amoniu cît și cu uree s-au uscat prin fluidizare, într-o instalație de laborator de capacitate 1 kg granule/h. Temperatura gazelor a fost de 85—90°C, iar a granulelor de 80—82°C.

Determinarea umidității s-a făcut prin metoda Karl-Fischer, care a dat rezultate foarte bune la umidități pînă la 5—6%.

În tabelele 4 și 5 se redau rezultatele privind uscarea granulelor cu azotat de amoniu, respectiv cu uree.

În cazul granulelor cu uree, timpul de uscare necesar a fost de numai 5—6 min, față de 15—20 min pentru granulele cu azotat de amoniu, deși umiditatea inițială este mai mare.

Tabela 4

VARIAȚIA UMIDITĂȚII CU TIMPUL DE USCARE A GRANULELOR CU NH_4NO_3

Numărul încercării	Timpul de uscare, min	Umiditatea, %	Pierderile de azot, %
1	0	5,2	0
2	15	1,48	0,46
3	20	1,10	0,64
4	25	0,92	0,92
5	30	0,75	1,04
6	60	0,43	1,37

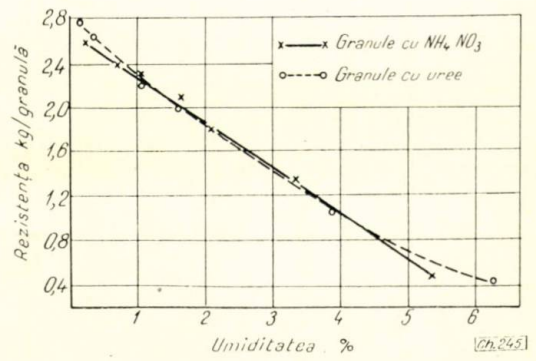


Fig. 6. Variația rezistenței granulelor cu umiditatea.

Pe lîngă tendința de a se aglomera în timpul depozitării, unele îngrășăminte se și prăfuiesc, ca urmare a rezistenței mici a granulelor.

Această rezistență depinde, în general, de umiditatea granulelor, de compoziția fazei lichide, respectiv de constituenții îngrășămîntului, și de modul de formare a granulelor.

Tabela 5

VARIAȚIA UMIDITĂȚII CU TIMPUL DE USCARE A GRANULELOR CU $(NH_2)_2CO$

Numărul încercării	Timpul de uscare, min	Umiditatea, %	Pierderile de azot, %
1	0	6,85	0
2	5	1,12	0,5
3	10	0,90	0,6
4	15	0,66	1,0
5	30	0,38	1,46

În figura 6 se arată variația rezistenței granulelor cu azotat de amoniu și uree, în funcție de umiditate.

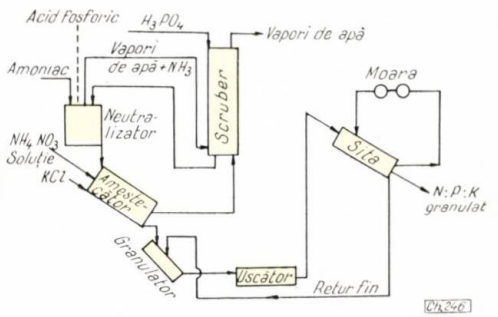


Fig. 7. Schema procedeului de obținere a îngrășămîntului 15—30—15.

În toate cazurile, pentru umiditate pînă la 2%, rezistența granulelor este mai mare decît forța de compresiune pe care o suportă în timpul depozitării, ceea ce face ca acestea să nu se prăfuiască.

Granulele cu o umiditate pînă la 1% s-au comportat satisfăcător la o depozitare de circa 30 de zile, la o umiditate relativă pînă la 83%.

Produsul obținut a avut următoarea compoziție chimică:

Produsul	P_2O_5tot	P_2O_5as	P_2O_5sol	N_{tot}	N_{am}	K_2O	Umiditate
N:P:K (cu azotat de amoniu)	31,60	31,28	27,76	15,01	13,46	15,02	1,23
N:P:K (cu uree)	32,8	32,4	29,30	15,53	14,05	15,4	1,05

Concluzii

Obținerea îngrășămintelor complexe de tipul 15—30—15 pe bază de fosfați de amoniu, conform schemei tehnologice arătate în figura 7, decurge în condiții bune, randamentul în P_2O_5 fiind de 99—100%, iar în amoniac de 97—98%, din care 1—2% se pierde la amonizare și circa 1% la uscare.

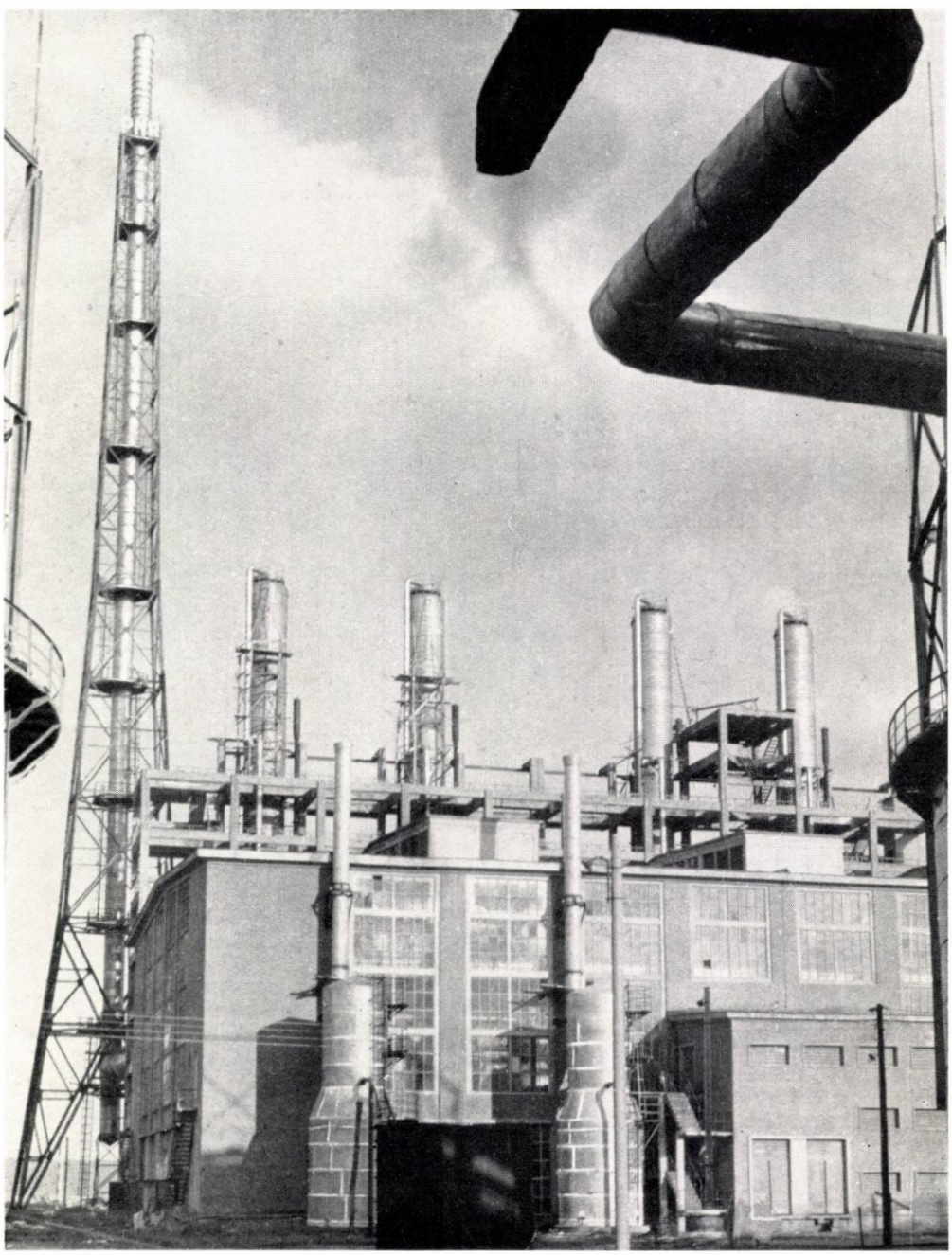
Concentrația optimă a acidului de 38% P_2O_5 duce la o pulpă cu 23—25% umiditate, în care caz cantitatea de retur este sub 2:1.

Granularea pe taler decurge în condiții bune și reprezintă calea cea mai nouă de granulare a acestui tip de îngrășământ complex.

Uscarea prin fluidizare, prin avantajele pe care le prezintă, constituie o rezolvare tehnico-economică ușor de realizat.

Bibliografie

1. Young, R. D., Hicks, G. C. și Davis, C. H. În: J. Agric. Food Chem. nr. 11—12, nov.—dec. 1962, p. 442—446.
2. Milovanova, S. K. În: Nauk. Tekh. Inform. Bull. Nauk. Inst. po Udobren: Insecktafungit, nr. 9, sept. 1957, p. 60—73.
3. Sauchelli, V. Chemistry and tehnology of fertilizers. Reinhold publishing Corporation, 1960.
4. Gestinger, J. G., Honston, E. C. și Achim, F. P. În: J. Agric. Food Chem. nr. 6, iun. 1957, p. 433—436.
5. Greek, B. F. și Bless, F. În: Ind. Engng. Chem. nr. 8, aug. 1960, p. 438—444.
6. Burnet, G. În: J. Agric. Food Chem. nr. 4, apr. 1957, p. 258—263.
7. *** În: The Industr. Chem. nr. 4, apr. 1958, p. 173—179.
8. Atwel, J. În: Ind. Engng. Chem. nr. 7, iul. 1949, p. 1 318—1 324.
9. Pratl, C. Brit. Chem. Engng. nr. 6, iun. 1958, p. 218—220.
10. Harris, F. J. În: Ind. chimique, nr. 12, dec. 1959, p. 389.



Uzina de îngrășăminte azotoase—Roznov.

M. Fruchter și Maria Scumpu

SULFATIZAREA CU SULFAT DE FIER A PRAFURILOR VOLATILE DIN METALURGIA NEFEROASĂ

Cantitatea mare de prafuri volatile ce rezultă în procesele pirometalurgice din metalurgia neferoasă a impus preocuparea pentru stabilirea unei tehnologii de valorificare rațională a metalelor conținute în aceste prafuri.

Tehnologiile aplicate pentru prelucrarea prafurilor volatile depind de conținutul lor în metale și de analiza rațională a lor. În funcție de proveniență, comportarea acestor prafuri este foarte variată. Printre componenții importanți ai prafurilor volatile se remarcă plumbul și zincul; de aceea, metoda prin care sînt prelucrate prafurile volatile depinde de concentrația acestor metale, precum și de prezența altor metale utile sau vătămătoare, cum ar fi Cd, Se, Te, Ge, In, Ga, Tl, As și Sb.

Prafurile cu un conținut de zinc sub 15%, și deci cu un conținut de plumb ridicat (peste 50—60%), necesită o fază de eliminare a plumbului și de îmbogățire în zinc, ceea ce se realizează de obicei printr-o volatilizare selectivă în condiții puternic reducătoare, la temperaturi de peste 900°C. În astfel de condiții, plumbul, ca metal ușor reductibil și mai greu volatil în stare metalică, se reduce și se obține sub formă topită, iar restul de metale volatile, aflîndu-se sub formă elementară de oxizi sau de sulfuri, trec într-un praf volatil « secundar », care conține zinc pînă la 50—60% și este îmbogățit în celelalte elemente volatile din praful « primar ».

Prafurile cu conținut de zinc de peste 15% (precum și prafurile « secundare ») se prelucrează, în general, hidrometalurgic cu scopul de a valorifica pe lîngă acest metal toate elementele rare conținute. Metoda hidrometalurgică constă în transformarea tuturor metalelor în sulfați; în timp ce sulfatul de plumb, insolubil, rămîne în reziduu, toate celelalte metale formează sulfați solubili. Din soluția de sulfați metalele se separă apoi prin cementare, hidroliză și cristalizare sau electroliză.

Sulfatizarea se realizează în diferite moduri, în funcție de compoziția chimică și, mai ales, de structura componenților.

Pentru prafurile în care metalele se găsesc în cea mai mare parte ca oxizi, trecerea componenților sub formă de sulfați se face prin tratarea prafurilor cu soluție de acid sulfuric diluat [1, 2, 3].

O metodă mai energică de sulfatizare utilă în cazul cînd cantitatea de sulfuri este mai mare, și deci dizolvarea în soluții diluate de acid sulfuric se face cu randamente mai mici, constă în tratarea prafului cu acid sulfuric concentrat și prăjirea la 300—350°C. Metoda se aplică la multe uzine, printre care Uzinele din Leninogorsk [4, 5] și Usti Kamenogorsk [6] (U.R.S.S.), Uzinele din Kolwezi [7, 8] (Congo) etc. Operația de prăjire se realizează în cuptoare rotative, cu agitare mecanică sau cu pat fluidizat.

Transformarea componenților prafului volatil în sulfați poate fi realizată și cu alți agenți de sulfatizare decît acidul sulfuric.

Înlocuirea acidului sulfuric ca agent de sulfatizare este indicată deoarece utilizarea acestuia prezintă unele dificultăți, cum ar fi:

— degajarea de gaze sulfuroase care constituie un agent corosiv puternic pentru instalațiile metalice înconjurătoare;

— prezența în gaze a hidrogenului sulfurat și a hidrogenului arseniat, atunci cînd prafurile conțin sulfuri și săruri de arsen simultan cu metale (mai ales Zn) în forma elementară, aceste gaze prezentînd un înalt grad de toxicitate;

— acidul sulfuric concentrat utilizat pentru această operație reprezintă un capitol important în prețul de cost al prelucrării, mai ales că este utilizat cu un exces mare față de necesarul stoechiometric.

Un studiu termodinamic al reacțiilor posibile la încălzirea diverselor amestecuri de oxizi, sulfuri și sulfați metalici arată că această sulfatizare poate avea loc pe seama sulfatului de fier care poate servi ca agent de sulfatizare a acelor metale neferoase prezente în prafuri. Din punctul de vedere al « puterii de sulfatizare » metalele pot fi înșirate în ordinea crescătoare corespunzătoare valorilor energiilor libere de formare a sulfaților respectivi: Fe, Al, Cu, Zn, Cd, Pb.

În figura 1 se arată valorile variației energiilor libere de formare a sulfaților din oxizi și sulfuri cu

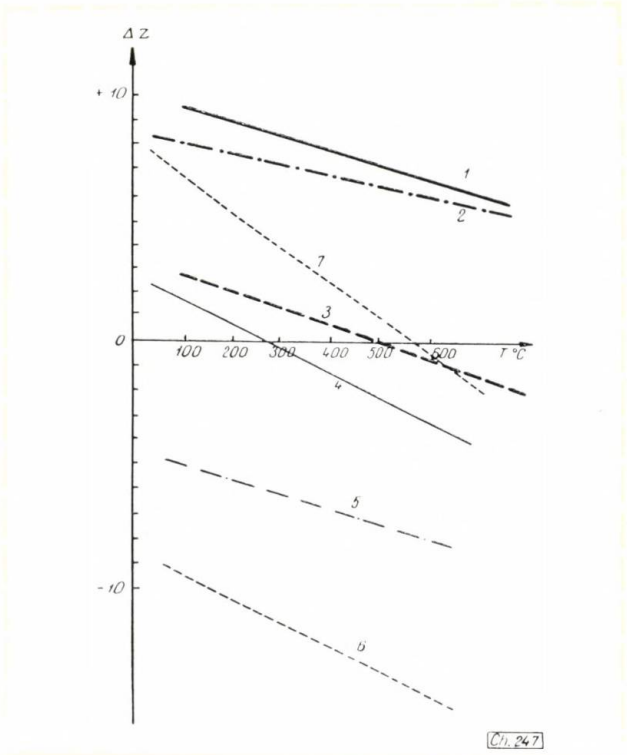


Fig. 1. Valorile variației energiilor libere de formare a sulfaților prin reacția oxizilor cu sulfat de fier, la diferite temperaturi:

1 — $ZnS + FeSO_4 \rightarrow ZnSO_4 + FeS$; *2* — $CdS + FeSO_4 \rightarrow CdSO_4 + FeS$; *3* — $PbS + FeSO_4 \rightarrow PbSO_4 + FeS$; *4* — $ZnO + FeSO_4 \rightarrow ZnSO_4 + FeO$; *5* — $CdO + FeSO_4 \rightarrow CdSO_4 + FeO$; *6* — $PbO + FeSO_4 \rightarrow PbSO_4 + FeO$; *7* — $CuO + FeSO_4 \rightarrow CuSO_4 + FeO$.

sulfat de fier, la diferite temperaturi. Din această diagramă se poate constata că la temperatura de 400°C este posibilă reacția de sulfatizare cu sulfat feros a tuturor oxizilor metalelor studiate, conform reacției:

$$MeO + FeSO_4 \longrightarrow FeO + MeSO_4.$$

În ceea ce privește reacția de sulfatizare a sulfurilor respective cu sulfat feros singura reacție posibilă la această temperatură este cea de sulfatizare a sulfurii de plumb cu sulfat de fier. Reacția de sulfatizare a oxizilor decurge cu atît mai ușor cu cît metalul este mai îndepărtat de fier, în seria de sulfatizare. Rezultă deci că sulfatul de fier poate deveni un agent puternic de sulfatizare pentru toți oxizii metalelor prezente în prafurile volatile și care în seria de sulfatizare sînt înșirate în dreapta lui.

În afară de considerente termodinamice trebuie avute în vedere și condițiile cinetice de realizare a reacțiilor respective. Din acest punct de vedere este importantă stabilirea temperaturii optime de reacție, duratei procesului, precum și gradului de amestecare a compușilor solizi.

Temperaturile de început de descompunere a sulfaților sînt:

$FeSO_4$ — 460°C, $Fe_2(SO_4)_3$ — 480°C, $Al_2(SO_4)_3$ — 639°C, $CuSO_4$ — 670°C, $ZnSO_4$ — 720°C, $CdSO_4$ — 846°C, $PbSO_4$ — 1 400°C.

Rezultă că temperatura de lucru în timpul sulfatizării, deși trebuie să fie cît mai ridicată pentru a mări viteza reacțiilor, nu trebuie să depășească temperatura de descompunere a sulfatului de fier, deoarece în acest caz ar avea loc descompunerea lui înaintea reacției de sulfatizare a oxizilor metalelor în fază solidă. Se poate conta pe reacția de sulfatizare a oxizilor cu SO_3—gazos (reacție solid—gaz), însă cu pierderi mari de SO_3.

În ceea ce privește durata reacției, se poate aprecia că aceasta trebuie să fie cu atît mai mare cu cît diferența dintre energiile libere de formare a sulfaților respectivi față de cea a sulfatului feros este mai mică.

Luînd ca bază principiile arătate se poate considera ca perfect posibilă valorificarea metalelor conținute în prafurile volatile prin sulfatizare cu sulfați de fier. Din materialul rezultat după calcinare prin leșiere cu apă se extrag în soluție metalele ai căror sulfați sînt solubili, în timp ce plumbul și fierul rămîn în reziduu — plumbul ca sulfat, iar fierul ca oxid. Acest reziduu poate fi valorificat la aglomerare și topire, fierul constituind fondantul pentru zgură în extracția pirometalurgică a plumbului.

Încercări de laborator

Pentru a se verifica «puterea de sulfatizare» a sulfatului feros asupra oxizilor și sulfurilor metalelor utile existente în prafurile volatile și pentru a determina ordinul de mărime a duratei necesare pentru sulfatizarea lor, s-au făcut încercări de sulfatizare a oxizilor și sulfurilor de zinc și plumb utilizîndu-se produși chimici puri. Probele s-au făcut amestecînd cîte una dintre substanțele pure (ZnO, PbO, ZnS, PbS) cu sulfat de fier în diferite raporturi $FeSO_4$: *Me*O (*Me*S). Creuzetul de porțelan conținînd proba s-a introdus într-un cuptor electric cu mufă, cu temperatura reglabilă. Controlul sulfatizării s-a făcut urmărind gradul de solubilizare a zincului la tratarea cu apă a unei probe de material calcinat, sau prin analiza rațională, în cazul plumbului. S-a constatat că, lucrînd la temperatura de 500°C și durata de trei ore, sulfatizarea maximă are loc în proporție de 87% pentru ZnO, 94,6% pentru PbO, 76,5% pentru ZnS și 81,8% pentru PbS, raportul dintre cantitatea de sulfat de fier din șarjă și cea stoechiometric necesară fiind 1,2 : 1. În ceea ce privește trecerea zincului din sulfură în sulfat, aceasta are loc, probabil, datorită oxidării sulfurii de zinc, la contactul cu aerul, în oxid de zinc și a sulfatizării acestuia cu sulfatul de fier.

În continuare s-a trecut la încercări experimentale de sulfatizare a componenților metalici din praful volatil produs la topirea aglomeratului plumbos în cuptorul cu cuvă și captat în filtrul electric la una dintre uzinele de plumb din țară. Încercările s-au efectuat cu scopul de a se determina condițiile optime de sulfatizare și valorile randamentelor de trecere în soluție a metalelor conținute în praf (Zn, Cu, Cd), precum și gradul de insolubilizare a fierului din sulfatul de fier, respectiv gradul lui de transformare în oxid. Acest ultim factor are importanță deoarece prelucrarea ulterioară a soluțiilor de la leșiere este îngreuiată de prezența unor cantități mari de fier. În aceste încercări s-a urmărit influența cantității de sulfat feros din amestec, a temperaturii și a duratei de calcinare. Încercările au fost făcute inițial într-un

cuptor electric cu rezistență, cu temperatura reglabilă, amestecul de praf volatil cu sulfat feros fiind introdus în creuzete de fier cu conținut de 0,5 kg amestec și apoi într-un cuptor rotativ. La fel ca în prima serie de experiențe, controlul operațiilor de prăjire s-a făcut prin solubilizarea cu apă a unei probe de material calcinat și calcularea randamentelor de dizolvare a zincului, cuprului și cadmiului. Dat fiind că plumbul se sulfatizează în primul rînd, fapt verificat și în încercările preliminare, nu s-a mai urmărit gradul de sulfatizare a acestuia. S-a urmărit însă conținutul de fier al soluțiilor, dată fiind importanța acestui factor la prelucrarea soluțiilor pentru extragerea metalelor.

În tabela 1 sînt prezentate rezultatele obținute în încercările statice, iar în tabela 2, rezultatele obținute în încercările cu agitare, în cuptorul rotativ. Așa cum reiese din tabele, se poate constata că cel mai înalt grad de sulfatizare se obține la temperaturi de 450—500°C, cînd randamentul de solubilizare este de 85% pentru zinc și de 95—98% pentru cadmiu. La o durată de patru ore, conținutul în fier al soluțiilor este foarte ridicat. Mărirea duratei de prăjire la această temperatură determină o scădere lentă a conținutului de fier solubil datorită vitezei mici de descompunere la această temperatură a sulfatului de fier în exces.

Tabela 1

PRĂJIREA PRAFULUI VOLATIL CU SULFAT FEROS ÎN CONDIȚII STATICE

Analiza prafului utilizat, %	Pb 31,9	Zn 35,9	Fe 1,4	Cu 0,5	Cd 1,04	S_t 5,8	S_{SO_4} 4,9

SO_4total / SO_4stoech.	Temperatură	Durată	Metal solubil			Conținut* Fe
			Cd	Zn	Cu	
	°C	h	%	%	%	g/l
0,89	400	2	83,0	58,0	—	—
1	350	2	98,3	74,0	—	20,3
1	400	1	85,5	65,7	20,0	27,7
1	400	2	96,5	73,5	36,2	16,2
1	400	3	100,0	84,0	41,7	18,5
1	450	2	92,8	76,0	53,0	12,2
1	450	4	100,0	77,0	43,0	12,2
1	650	1	100,0	63,4		13,6
1	650	3		62,5		2,3
1	650	5		66,5		2,7
1	650	8		72,2		0,4
1,2	450	3	95,3	85,5	68,2	19,7
1,2	450	4	97,4	86,2	70,3	17,4
1,2	500	3	98,5	83,5	72,8	15,2
1,2	500	4	96,5	85,7	63,6	14,8
1,2	650	1		81,0		15,5
1,2	650	3		76,0		3,8
1,2	650	5		80,0		2,4
1,2	650	8		78,0		1,24
1,5	400	2	100,0	91,5	90,2	25,0
1,5	450	2	100,0	100,0	82,0	22,8

* Conținutul de fier corespunde unei soluții cu concentrația de 50 g/l zinc.

Tabela 2

PRĂJIREA PRAFULUI VOLATIL CU SULFAT FEROS ÎN CUPTOR ROTATIV

Analiza prafului utilizat, %	Pb 27,9	Zn 24,2	Fe 6,2	Cu 2,6	Cd 0,57	S_t 5,9	S_{SO_4} 5,2

Nr. crt.	SO_4total / SO_4stoech.	Temperatură	Durată	Metal solubil			Conținut Fe
				Cd	Zn	Cu	
		°C	h	%	%	%	g/l
1	1,196	350	2	86,5	72,2	60,5	26,5
			4	79,0	74,3	70,0	9,15
			6	90,0	78,2	71,0	8,90
			8	100,0	80,2	71,3	9,45
2	1,196	400	2	88,2	82,4	67,2	17,7
			4	88,2	86,3	69,6	12,0
			6	83,6	88,5	80,2	5,75
			8	91,3	89,2	82,0	3,06
3	1,196	400	2	82,0	83,2	62,8	25,6
		400	4	79,2	85,7	70,5	5,4
		400	6	92,0	89,3	80,7	12,8
		400	8	83,0	91,7	79,0	11,3
		550	10	93,4	93,2	91,0	5,1
		550	12	92,0	92,5	89,0	2,6
4	1,22	400	2	86,2	84,5	59,4	30,0
		400	4	100,0	86,8	73,4	14,9
		400	6	90,0	88,7	84,0	7,7
		400	8	93,5	92,5	92,0	5,2
		550	10	100,0	91,8	93,0	3,0
		550	12	97,5	93,4	92,2	2,1

Prin prăjirea amestecului la temperaturi mai ridicate rezultă o scădere sensibilă a gradului de sulfatizare a zincului și cuprului, datorită faptului că viteza de descompunere a sulfatului feros la temperaturi ridicate este superioară vitezei de formare a sulfaților de zinc și cupru; astfel are loc degajarea de SO_3 din sulfatul feros înainte de sulfatizarea cuprului și zincului. În acest caz, soluțiile conțin puțin fier, însă randamentele de dizolvare sînt scăzute.

Pentru realizarea concomitentă a unui grad ridicat de sulfatizare și a unui conținut scăzut de fier solubil, s-a încercat prăjirea în două trepte, prima treaptă — la temperatura de 450°C, timp de 4—7 ore, timp practic necesar pentru sulfatizarea oxizilor cu sulfatul de fier în fază solidă, iar a doua treaptă — la 550—600°C, timp de 2—3 ore, pentru descompunerea sulfatului de fier în exces. Temperaturi mai mari de 600°C ar putea determina o scurtare a timpului de descompunere a sulfatului de fier [9], dar aduc după sine și o parțială descompunere a sulfaților de cupru și de zinc formați. Conținutul de sulfat de cadmiu și sulfat de plumb al materialului sulfatizat este în mult mai mică măsură afectat de această creștere a temperaturii de lucru, datorită temperaturilor ridicate de descompunere a acestora.

În ceea ce privește adaosul de sulfat feros, se poate constata că este suficientă o cantitate de sulfat feros care să asigure raportul 1,2: 1 între sulful din amestec și sulful stoechiometric necesar pentru ca întreaga cantitate de Pb, Zn, Cu și Cd să fie legată

ca sulfați. Raporturi mai mici de 1,2 determină randamente scăzute de sulfatizare, iar raporturi superioare au ca rezultat, pe lîngă o oarecare creștere a sulfatizării, în primul rînd o creștere mare a conținutului de fier solubil și, în al doilea rînd, o diluare a conținutului de metale utile în materialul sulfatizat, datorită prezenței unor cantități sporite de oxizi de fier.

În urma încercărilor de laborator s-a ajuns la concluzia că un grad satisfăcător de sulfatizare a metalelor Cu, Zn și Cd are loc la o calcinare la 450°C, timp de 4—6 ore, urmată de menținerea la 600°C, timp de 2—3 ore.

Încercări industriale

Pentru condițiile stabilite în încercările din laborator s-a făcut verificarea procedeului într-un proces continuu, agregatul folosit pentru experimentare fiind un cuptor rotativ cu următoarele caracteristici: lungimea (L) = 8 m, diametrul interior = 0,5 m, turația = 0,3 rot/min. Operația a putut fi continuă, lungimea cuptorului permițînd menținerea materialului în interiorul său timp de șase ore, timp în care se realizează o încălzire treptată. Viteza de alimentare a fost de 100 kg/h, iar viteza de înaintare în cuptor de 1,35 m/h. Temperatura în regiunea caldă s-a menținut între 575 și 625°C, iar la coș între 225 și 250°C. Calculînd gradientul liniar de temperatură de-a lungul cuptorului rezultă că pe o lungime de 8 m temperatura materialului urcă de la 300 la 600°C (40°C/m). Temperatura utilă fiind de peste 450°C, rezultă că materialul se găsește circa trei ore efectiv în zona de reacție, din care în primele două ore are loc reacția de sulfatizare, iar în ultima oră — reacția de descompunere a sulfatului feros în exces. La o încercare, șarja încărcată a avut o greutate de 300—400 kg amestec. Materialul descărcat din cuptor are aspectul unor granule de culoare roșie-brună. La introducerea în apă, aceste granule se desfac ușor, astfel încît nu este nevoie de o măcinare intermediară.

Pentru verificarea rezultatelor prăjirii s-au făcut solubilizări ale materialului calcinat, în următoarele condiții: raport $L : S = 2 : 1$, temperatura 70—80°C, durata trei ore, aciditatea soluției 1—5 g/l H_2SO_4.

Randamentele de dizolvare la leșierea acestui material sînt: Zn: 90%, Cd: 100%, Cu: 89,5%, Ge: 16%, As: 15%.

În încercările la scară mărită s-a putut urmări și comportarea altor elemente prezente în praful volatil (As, Ge), care prezintă interes pentru prelucrarea ulterioară a soluțiilor. Arsenul, după cum reiese din rezultatele încercărilor, se solubilizează în cantități mici, dat fiind că în prezența oxizilor de fier la temperaturi de 500—600°C se formează arseniați de fier, insolubili în acizi diluați. Randamentul de extragere a germaniului din aceste prafuri este scăzut, atingînd valori mai mici chiar decît cele ce s-au putut realiza prin celelalte metode de sulfatizare. Pentru definitivarea concluziilor cu privire la comportarea celorlalte metale disperse rare din prafurile volatile (Se, Te, In, Ga, Tl) prin această tehnologie, sînt necesare lucrări experimentale suplimentare.

Concluzii

1. Se propune o tehnologie nouă pentru solubilizarea metalelor din prafurile volatile din metalurgia neferoasă cu scopul eliminării dificultăților provocate de solubilizarea prin sulfatizarea uzuală (cu acid sulfuric concentrat urmat de calcinare la 300°C sau cu soluții diluate de H_2SO_4) a acestora. Se evită astfel trecerea în soluție a arsenului și stibiului din prafuri volatile, care provoacă dificultăți serioase la prelucrarea acestor soluții.

Prin tehnologia propusă se pot extrage cu randamente ridicate zincul, cadmiul și cuprul, conținute în prafurile volatile.

2. Procedeul prezintă unele aspecte economice avantajoase eliminînd consumul de acid sulfuric concentrat, pe care îl înlocuiește cu sulfat feros — produs-deșeu al multor fabricații (decaparea fierului la galvanizare, fabricarea TiO_2 din concentrat de ilmenit etc.).

3. Reziduul rămas după extragerea sulfaților solubili poate fi prelucrat pentru valorificarea plumbului pe care îl conține în concentrație mare. Prezența oxizilor de fier în amestec ușurează operația pirometalurgică de extragere a plumbului. Topirea se realizează în condiții favorabile în cuptor rotativ scurt, deoarece au fost eliminate toate componentele prafului volatil care îngreuiază aceasta.

4. Procedeul propus prezintă un interes deosebit în cazul prelucrării hidrometalurgice a prafurilor volatile plumbo-zincoase în care conținutul de arsen este ridicat, provocînd dificultăți la tratamentul soluțiilor pentru extragerea zincului. Astfel de prafuri se obțin cînd se prelucrează în cuptor rotativ Wälz unele concentrate complexe de metale neferoase provenite din minereuri neferoase cu conținut ridicat de arsen cu mineralizație fin concrescută.

5. Valorificarea metalelor rare se poate face fie prin tratarea soluțiilor (în funcție de componenții prafului volatil tratat), fie prin prelucrarea produselor topirii reziduului plumbos în care unele dintre acestea se concentrează (prafuri volatile secundare, zgură, metal). Comportarea acestor metale urmează a fi precizată în viitor.

Bibliografie

1. Boving, T. și André, J. În: Journ. of. metals, nr. 10, oct. 1958, p. 659—661.
2. Kostelov, B. B. și Morocevskaia, B. În: Țvetnîie metallî, nr. 10, oct. 1958, p. 39—43.
3. Ellerman, R. În: Journ. of metals, nr. 7, iul. 1955, p. 813—822.
4. Ponomareva, Tîb. În: Trudî Inst. met. i obogoșcenia Ak. Nauk S.S.S.R., tom I, 1959, p. 76—87.
5. Cijikov, Vinogradova și Pahamova În: Sbornik adnotații S.S.S.R., 1950—1955.
6. Getkin, L. S. În: Țvetnîie metallî, nr. 10, oct. 1959, p. 32—42.
7. Cleene, P. B. În: L'onde électrique, nr. 8—9, aug.—sept. 1957, p. 701—722.
8. Lund, R. E. și Warnes, D. E. În: Journal of metals, nr. 4, apr. 1957, p. 608—612.
9. Dankiewicz, J., Kopczynski, J. și alții. În: Prezemysl chemiczny, nr. 3, mart. 1954, p. 121—125.

M. Iovu

REACȚII DE POLICONDENSARE CU CATALIZATORI ORGANO-ALUMINICI

Este binecunoscută astăzi acțiunea compușilor organo-aluminici asupra reacției de polimerizare a α-olefinelor pusă în evidență acum zece ani de către K. Ziegler [1, 2]. Această realizare a trezit interesul unui număr mare de cercetători, care au extins domeniul de aplicare a catalizatorilor organometalici la polimerizarea propenei și a altor α-olefine și a diolefinelor, au stabilit condițiile și catalizatorii care duc la polimeri cu structură regulată și au făcut progrese importante în lămurirea structurii și a acțiunii noului tip de catalizator.

În studiile efectuate la Universitatea București, s-a extins, pe de o parte, domeniul de aplicare a acțiunii catalitice a compușilor organo-aluminici și asupra polimerizării altor olefine, ca cicloolefinele și β-olefinele [3, 4], iar pe de altă parte s-a cercetat acțiunea acestor catalizatori asupra altor reacții, ca cea de alchilare [5, 6, 7] și cea de policondensare [8, 9, 10].

Acest articol se va mărgini numai la tratarea reacțiilor de policondensare a unor derivați halogenați cu hidrocarburi aromatice.

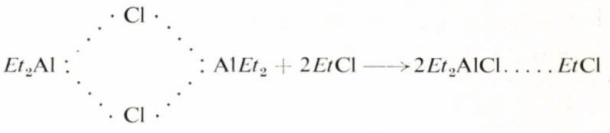
Drept catalizatori s-au folosit sesquihalogenurile alchil-aluminice, care pot fi considerate că derivă de la clorura de aluminiu, în care unul sau doi atomi de clor sînt înlocuiți cu unul sau doi radicali alchilici. S-a pornit de la ipoteza că, dată fiind asemănarea dintre clorura de aluminiu și sesquihalogenurile alchil-aluminice, acestea din urmă vor cataliza aceleași reacții pe care le catalizează clorura de aluminiu, că activitatea sesquihalogenurilor alchil-aluminice va fi mai mare datorită eterogenității complecșilor care se formează.

Sesquihalogenurile alchil-aluminice iau naștere prin acțiunea unui derivat halogenat cu activitate mare sau medie asupra aluminiului pulbere:

$$3RX + 2\mathrm{Al} \longrightarrow R\mathrm{Al}X_2 + R_2\mathrm{Al}X.$$

Catalizatorii folosiți au fost fie sesquihalogenuri preparate anterior, purificate prin distilare, ca sesquiclorura de etil-aluminiu, fie sesquihalogenuri preparate din derivatul halogenat luat pentru policondensare în vasul în care urma să aibă loc policondensarea.

Utilizînd sesquiclorura de etil-aluminiu în stare pură, s-a constatat că ea catalizează slab reacția de polimerizare a ciclohexenei și nu catalizează reacțiile de alchilare a diferitelor hidrocarburi aromatice cu ciclohexenă. Aceste reacții au loc dacă se adaugă amestecului de reacție cantități mici de brom, iod sau clorură de etil. Probabil că bromul sau iodul se adiționează mai întîi la dubla legătură olefinică, și apoi derivatul halogenat format reacționează ca și clorura de etil cu sesquiclorura de etil-aluminiu. Este de presupus că în urma acestei reacții se produce desfacerea clorurilor de etil-aluminiu care normal sînt dimerizate [11], modificîndu-se astfel stabilitatea edificiului molecular inițial:



Producerea unei reacții la adăugarea clorurii de etil peste sesquiclorura de etil-aluminiu a fost verificată cu ajutorul măsurătorilor de conductibilitate electrică a celor doi componenți separat și apoi a amestecului lor [12]. Valorile conductibilității electrice dovedesc existența produsului de reacție în stare disociată:

$$Et_2\mathrm{AlCl}\ldots Et\mathrm{Cl} \rightleftarrows [Et_2\mathrm{AlCl}_2]^- + Et^+$$

S-a luat în considerare dimerul monoclorurii de etil-aluminiu. Pentru diclorură reacția trebuie să fie aceeași, cu deosebire că complexul obținut va conține mai mult clor: $[Et\mathrm{AlCl}_3]^- + Et^+$.

Pînă acum nu există date în literatura de specialitate în legătură cu apariția unor asemenea ioni în cazul sesquihalogenurilor alchil-aluminice. Sînt însă făcute determinări de conductibilitate la soluțiile de $AlCl_3$ în C_2H_5Cl și $AlBr_3$ în C_2H_5Br [13], în care caz s-a pus în evidență faptul că compușii de adiție ai derivatului halogenat la halogenura de aluminiu sînt ionizați:

$$RX{:}\,AlX_3 \rightleftarrows [AlX_4]^- R^+.$$

Dovada existenței ionului AlX_4^- cu cei patru atomi de clor echivalenți s-a făcut cu ajutorul atomilor marcați [14].

În acest caz catalizatorul poate fi un produs de adiție al unui derivat halogenat la mono- sau dihalogenura de alchil-aluminiu ionizat, de forma $[RAlX_3]^- R^+$ sau $[R_2AlX_2]^- R^+$.

Sesquihalogenurile alchil-aluminice preparate « in situ » au acțiune catalitică și fără adăugarea de derivat halogenat, pentru că la prepararea lor o parte din derivatul halogenat nereacționat formează ionul complex de tip Lewis. Majoritatea autorilor care prepară sesquihalogenuri alchil-aluminice menționează că nu reacționează toată cantitatea de aluminiu luată în reacție în raport stoechiometric, fără însă a explica care este cauza. Este foarte probabil că, pe măsura formării sesquihalogenurii, aceasta blochează sub formă de complex cantitatea de derivat halogenat corespunzătoare.

★

În ultimul timp interesează foarte mult polimerii cu stabilitate termică ridicată. Cei mai buni din acest punct de vedere sînt polimerii ale căror lanțuri sînt construite în întregime din cicluri aromatice. Din acest motiv, cercetătorii și-au îndreptat atenția spre obținerea polimerilor care să conțină în catenă cicluri care să alterneze cu punți metilenice.

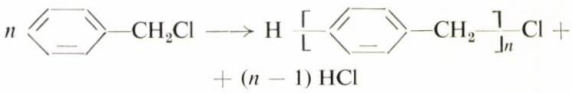
În reacțiile de policondensare studiate au fost utilizați fie derivați monohalogenați care reacționează cu ei înșiși, fie derivați dihalogenați care reacționează cu hidrocarburi aromatice, așa fel aleși încît produsul de reacție să fie un produs macromolecular. Astfel a fost studiată policondensarea clorurii de benzil, a dicloretanului cu benzenul și a *p*-xililendiclorurii cu diferite hidrocarburi aromatice, ca benzenul, difenilul, difenilmetanul, difeniletanul.

Reacția de policondensare poate fi considerată o alchilare repetată, care se produce după un mecanism similar cu cel al reacțiilor Friedel și Crafts.

Policondensarea clorurii de benzil

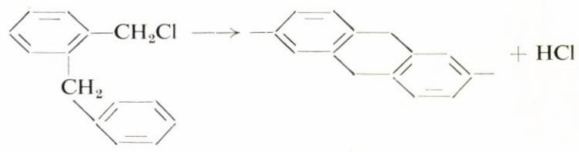
Policondensarea clorurii de benzil în prezența $AlCl_3$ a fost efectuată încă de Friedel și Crafts, (1885), care au obținut un produs solid sfărîmicios, ce nu a putut fi analizat [15]. Reacția a fost reluată apoi de alți cercetători [16, 17, 18], care au obținut tot produse insolubile și infuzibile, datorită faptului că reacția decurgînd violent se produc substituiri multiple pe un nucleu benzenic care duc la structuri tridimensionale. Pentru evitarea acestui neajuns, Jacobson [19] a încercat să folosească cantități foarte mici de $AlCl_3$ sau catalizatori mai puțin activi, ca $FeCl_3$ sau $SnCl_3$, care duc însă la rășini total solubile în benzen.

Considerînd că eliminarea de HCl se face mai ales cu hidrogenul din poziția para, reacția globală de policondensare se poate scrie în felul următor:



$$+ (n-1)\,HCl$$

Lanțul nu se poate termina cu un atom de clor, datorită reactivității acestuia, ci s-ar putea termina prin eliminarea de hidrogen din poziția orto, cu formarea unei structuri dihidrocentracenice [10]:



Acest mod de condensare face ca polimerul să conțină o cantitate de clor mai mică decît cea calculată pentru greutatea moleculară proprie polimerului.

Din lucrările citate reiese că plecînd de la clorura de benzil, nu se pot obține polimeri cu proprietăți de utilizare. Produșii obținuți sînt fie cu structură tridimensională, infuzibili și insolubili, fie solubili și fuzibili — obținuți în prezența catalizatorilor mai puțin energici, dar în acest caz randamentele și greutățile moleculare sînt mici.

Pentru a se ajunge la produși macromoleculari cu proprietăți de utilizare bune, pe de o parte s-a folosit un nou catalizator, sesquiclorura de benzil-aluminiu, complexă, iar pe de altă parte s-au adăugat mici cantități de benzen în diferite rapoarte față de clorura de benzil, care să determine încheierea lanțului, evitînd formarea legăturilor tridimensionale.

Dat fiind interesul crescînd pentru produsul de condensare al dicloretanului simetric obținut anterior [8] noua metodă de obținere a unei rășini benzilice a fost brevetată [10].

După procedeul descris în invenție [10] s-a utilizat drept catalizator sesquiclorura de benzil-aluminiu $(C_6H_5{-}CH_2)_2AlCl + C_6H_5{-}CH_2AlCl_2$ — complexată cu clorură de benzil — obținută din reacția clorurii de benzil cu aluminiu pulbere. Clorura de benzil este în același timp reactantul de bază în reacția de policondensare, astfel că pentru prepararea catalizatorului este necesar numai aluminiul.

Acest fapt prezintă un avantaj față de metodele descrise în literatura de specialitate care folosesc un catalizator preparat anterior.

Prin varierea cantității de benzen adăugate de la 0,05 moli benzen la 1 mol clorură de benzil, pînă la 0,25 moli benzen la 1 mol clorură de benzil, se pot obține produși macromoleculari cu consistențe de la cea a linoleumului pînă la cea a bachelitei.

Produselor obținute li s-au determinat greutatea moleculară viscozimetric, temperatura de topire și de descompunere, precum și consistența, « punctul de curgere al conului » cu consistometrul Höppler.

Tabela 1

Raportul molar clorură de benzil : benzen	Catalizatorul	Solubilitatea în benzen, %	Concentrația soluției, g%	η_{rel}	M	Consistența	Temperatura de topire, °C	Temperatura de descompunere, °C
1 : 0,25		90,7	1,814	1,1057	1 307	—	40	420
1 : 0,20		92,4	1,899	1,1268	1 500	1,65	47	420
1 : 0,15	$(C_6H_5CH_2)_2AlCl$	88,8	1,776	1,1099	1 390	57,1	55	420
1 : 0,10	$C_6H_5CH_2AlCl_2$	88,5	1,771	1,1099	1 394	188	60	420
1 : 0,05		51,8	1,035	1,0697	1 512	2 045	105	405
1 : 0,00		56,4	1,129	1,0888	1 767	2 051	infuz.	410
1 : 0,10	Et_2AlCl . $EtAlCl_2$	84,1	1,682	1,0782	1 044	263	59	410

Rezultatele obținute sînt prezentate în tabela 1.

Din tabela 1 se observă că scăderea cantității de benzen adăugată clorurii de benzil provoacă o scădere a solubilității polimerului în benzen. La greutatea moleculară nu se vede o variație în același sens, deoarece ea a putut fi determinată numai la partea solubilă în benzen, care este aproximativ aceeași ca structură pentru toate cazurile. Valorile relativ mici ale greutăților moleculare se datoresc în parte faptului că nu s-au separat produsele inferioare de condensare, ca difenilmetanul și dibenzilbenzenul.

Valorile consistenței arată foarte bine influența cantității de benzen adăugate.

Temperaturile de topire variază în același sens cu consistențele, funcție de cantitatea de benzen adăugată. Se constată că pentru cantități mici de benzen de 0,05 moli la 1 mol clorură de benzil produsul devine din infuzibil fuzibil, și deci prelucrabil.

Produșii polibenzilici sînt foarte rezistenți la temperatură. Toate produsele se descompun la temperaturi de peste 400°C.

Pentru un raport mediu, clorură de benzil : benzen (1 : 0,1) s-a executat o reacție de policondensare și în prezența sesquiclorurii de etil-aluminiu (1% în moli), preparată în prealabil. Se constată că schimbarea catalizatorului nu influențează mult rezultatele.

Pentru a evita formarea structurilor tridimensionale, în afara adăugării benzenului s-a încercat policondensarea clorurii de benzil și în prezența unui catalizator mai puțin energic, clorura de benzilzinc [9] care se formează prin acțiunea clorurii de benzil asupra zincului pulbere:

$$C_6H_5CH_2Cl + Zn \longrightarrow C_6H_5CH_2ZnCl$$

Nici policondensarea clorurii de benzil în aceste condiții nu a fost descrisă în literatura de specialitate.

Tabela 2

Raportul molar clorură de benzil : benzen	Concentrația soluției benzenice, %	η_{rel}	M	Consistența	Temperatura de topire, °C	Temperatura de descompunere, °C
1 : 0,25	1,9804	1,0389	450	16	37	420
1 : 0,20	1,9827	1,0540	614	29	45	420
1 : 0,15	1,9913	1,0674	760	440	50	420
1 : 0,10	1,9980	1,0899	1 012	470	54	420
1 : 0,05	1,8997	1,0402	470	340	60	415

Rezultatele sînt trecute în tabela 2.

Consistența și temperatura de topire cresc și în acest caz cu scăderea cantității de benzen adăugate.

Comparînd valorile greutăților moleculare ale consistențelor și ale temperaturilor de topire, găsite pentru produșii obținuți cu catalizator sesquiclorură de benzil-aluminiu, cu valorile acelorași mărimi ale produșilor obținuți cu catalizator clorură de benzilzinc, se constată că ultimii produși au valori inferioare primilor, cu excepția consistențelor corespunzătoare rapoartelor 1 : 0,25; 1 : 0,20 și 1 : 0,15.

Valorile scăzute ale acestor mărimi se datoresc activității catalitice scăzute a sesquiclorurii de benzil-zinc.

Pentru a se obține produși cu greutăți moleculare mai mari, s-au înlăturat produșii inferiori de condensare prin extracție cu alcool, dar, aceștia fiind prezenți în cantitate mică, nu se obține o creștere importantă a greutăților moleculare.

Lucrînd în mediu de heptan cu același catalizator, se constată că solubilitatea policondensatului în benzen scade de la 100 la 80% [9].

Produșii obținuți din reacții fără solvent se prezintă sub formă compactă, în timp ce produșii obținuți în mediu de solvent se prezintă sub formă de pulbere (granule cu $\varnothing$ =0,1—1 mm).

Policondensarea 1,2-dicloretanului cu benzenul

Această reacție a fost efectuată în prezență de $AlCl_3$, fie cu scopul obținerii difeniletanului [20—22], fie cu scopul obținerii de produși macromoleculari [23, 24].

Korșak, Kolesnikov și colaboratorii lor [25, 26] au publicat un studiu sistematic asupra reacției de policondensare a benzenului și a benzenului substituit cu 1,2-dicloretanul în prezență de $AlCl_3$ și au indicat condițiile de obținere a unor produși macromoleculari:

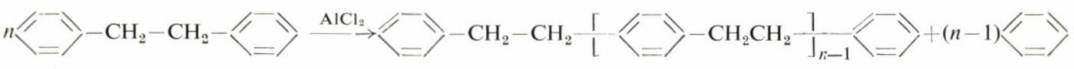
$$(n-1)\ \bigcirc + n ClCH_2-CH_2Cl \longrightarrow$$

$$\longrightarrow H-\left[\bigcirc-CH_2-CH_2\right]_n\bigcirc + 2nHCl$$

Lucrînd cu concentrații pînă la 12 moli $AlCl_3$ la 100 moli hidrocarbură aromatică, Kolesnikov, Korșak și Suprun [27] obțin greutăți mole-

culare de «polifenilenetil», cum numește K o r ș a k produsul, pînă la 6 600.

Greutăți moleculare dintr-un produs cu aceeași unitate de bază obțin aceiași autori plecînd de la 1,2-difeniletan printr-o reacție pe care o numesc «de perearilare» [28, 29]:



Cunoscînd activitatea catalitică a sesquihalogenurilor în reacțiile studiate anterior (polimerizare și alchilare), activitate superioară clorurii de aluminiu, s-a trecut la studierea policondensării 1,2-dicloretanului cu benzenul în prezența acestui nou tip de catalizator [8], mai ales că din această reacție rezultă produse ce se folosesc pe scară industrială.

Catalizatorul folosit a fost cel rezultat prin reacția dintre aluminiu și dicloretan, luat în raportul de un mol catalizator la 100 moli derivat halogenat.

Din produsele de reacție au fost separate prin distilare produse inferioare de policondensare, o fracțiune între 109 și 115°C/2 mm col. Hg formată din difenilmetan și alta între 203 și 215°C/2 mm col. Hg din care s-a izolat bis [*p*-(β-feniletil)]-benzenul.

Pentru verificarea structurii s-a oxidat produsul macromolecular cu amestec cromic. Produșii de oxidare au fost acidul benzoic și acidul tereftalic identificați sub formă de complecși cu clorhidrat de *S*-benziltiouraniu.

În tabela 3 s-au trecut rezultatele obținute pentru rapoartele molare benzen: dicloretan cuprinse între 1,2 : 1 și 1 : 1,2. La raportul molar benzen: dicloretan de 4 : 1 se obține numai difeniletan.

Cantitatea de difeniletan și de bis [*p*-(β-feniletil)]-benzen scade cu reducerea raportului molar benzen: dicloretan. Solubilitatea polimerului obținut scade în același sens.

Greutatea moleculară, determinată viscozimetric, depinde de raportul molar benzen: dicloretan; cu rezultatele obținute s-a trasat curba din figura 1, reprezentînd variația greutății moleculare în funcție de raportul molar al reactanților.

Pentru raportul molar de 1,1 : 1 greutatea moleculară a policondensatului este maximă, 15 220, și solubilitatea este de 75%, în timp ce pentru același raport molar în cazul folosirii $AlCl_3$ [25] se obține un produs insolubil.

Greutatea moleculară maximă a produsului sintetizat în prezență de $AlCl_3$ [26] este de numai 6 460. În afară de acestea, metoda ce folosește halogenurile alchil-aluminice este mai comodă, deoarece nu necesită un catalizator gata preparat cum este $AlCl_3$, ci numai aluminiu metalic, care reacționează cu unul dintre componenții reacției de policondensare pentru a forma catalizatorul. Catalizatorul organoaluminic este necesar în cantități de 10 ori mai mici față de $AlCl_3$.

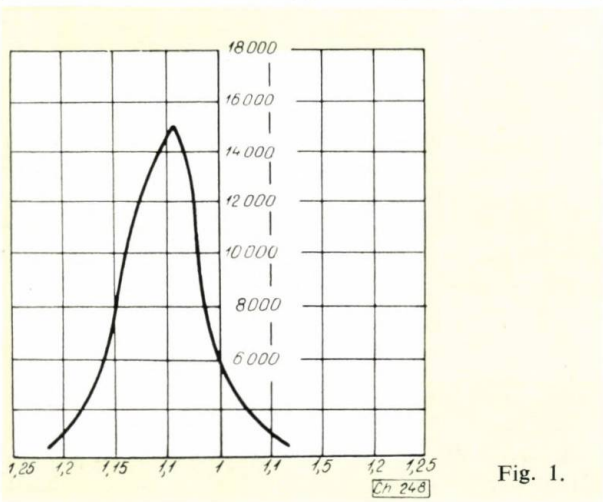


Fig. 1.

Tabela 3

Raport molar benzen : dicloretan	Randament în difenil-etan	Randamente în bis [*p*-(β-feniletil)]-benzen	Solubilitatea în benzen, %	Concentrația soluției benzenice, %	η_{rel}	Greutatea moleculară
1,2 : 1	16,0	13,5	100	2,149	1,1212	3 030
1,15 : 1	10,0	9,5	87	1,528	1,2212	8 370
1,1 : 1	6,5	5,5	73	2,123	1,5585	15 220
1 : 1	4,0	3,0	52	1,025	1,1046	5 900
1 : 1,1	2,5	2,0	48	2,637	1,1838	4 060
1 : 1,2	neidentificate					

Policondensarea *p*-xililendiclorurii cu diferite hidrocarburi aromatice

În ultimii ani, urmărindu-se obținerea de polimeri termostabili, a fost sintetizat poli-*p*-xilenul, $\left[-CH_2-C_6H_4-CH_2-\right]_n$, prin piroliza la vacuum a *p*-xilenului [30, 31].

Un polimer cu aceeași unitate de bază s-a obținut prin policondensarea *p*-xililendiclorurii sau bromurii, după W ü r t z, în benzen sau dioxan la fierbere [30, 32]. Polimerul este parțial solubil.

În aceste produse, ca și în cel preparat de către autori din dicloretan simetric și benzen [8], alternează două grupări metilenice cu o grupare fenilenică. În produsul obținut prin policondensarea clorurii de benzil alternează o grupare metilenică cu o grupare fenilenică. Primele produse sînt elastice (cel preparat de autori se aseamănă cauciucului nevulcanizat), iar ultimul se prezintă fie sub forma unei sticle (cînd se obține fără solvent), fie sub forma unei mase amorfe rigide (cînd se obține în mediu de solvent).

Dat fiind interesul pentru asemenea produse datorită stabilității lor termice și calităților lor de dielectrici, s-a trecut la prepararea unor noi produse din această categorie, folosind reacția de policondensare a *p*-xililendiclorurii cu diferite hidrocarburi aromatice.

Reacția de policondensare cu eliminare de acid clorhidric a *p*-xililendiclorurii cu diferite hidrocarburi aromatice nu este descrisă în literatura de specialitate. Este menționată însă policondensarea, fără hidrocarburi aromatice, a unor derivați dihalogenați, obținuți prin clormetilarea *p*-xilenului sau

durenului, deci a unor derivați substituiți în nucleul aromatic cu doi sau patru radicali metil [33].

Hidrocarburile aromatice alese de autori, pentru reacția cu *p*-xililendiclorura au fost: benzenul, difenilmetanul, difeniletanul și difenilul.

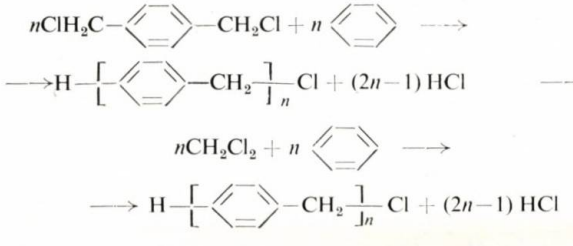
Materia primă, *p*-xililendiclorura, a fost obținută prin clorurarea *p*-xilenului cu ajutorul clorurii de sulfuril în prezența peroxidului de benzoil [33]. Prin această metodă se evită substituția multiplă de clor și, de asemenea, producerea de izomeri la clormetilarea benzenului sau a clorurii de benzil. Autorii au încercat aceste două din urmă metode, dar le-au abandonat preferînd-o pe prima. După recristalizare din alcool, *p*-xililendiclorura a avut temperatura de topire 99—99,5°C identică cu cea indicată în literatura de specialitate.

Catalizatorul a fost fie cel preparat din acțiunea *p*-xililendiclorurii asupra aluminiului, fie sesquiclorura de etil-aluminiu preparată anterior. Datele prezentate aici se referă la produșii obținuți cu ultimul catalizator — în proporție de 1 mol catalizator la 100 moli *p*-xililendiclorură.

S-au executat toate probele în mediu de heptan. În absența solventului nu se obțin produse omogene, datorită reactivității mari a *p*-xililendiclorurii și creșterii mari a viscozității amestecului, care nu mai permite o agitare bună. Cantitatea de heptan luată a fost de 100 ml la 1 mol de *p*-xililendiclorură. Raportul *p*-xililendiclorură: hidrocarbură aromatică a fost de 1 : 1.

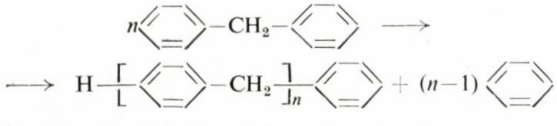
Produsele obținute în aceste condiții se prezintă sub forma unor pulberi de culoare slab-galbenă cu granule de mărime variabilă ($\varnothing = 0{,}1-0{,}2$ mm), insolubile în benzen și infuzibile, cu mare rezistență la temperatură.

Policondensarea cu benzenul ar trebui să ducă la un produs cu aceeași unitate de bază ca a celui obținut prin policondensarea clorurii de benzil, sau a celui obținut prin policondensarea clorurii de metilen cu benzenul în prezența $AlCl_3$, de către Kolesnikov și Korșak [34]:



Prin acest ultim procedeu se obțin randamente în polimeri de numai 60%.

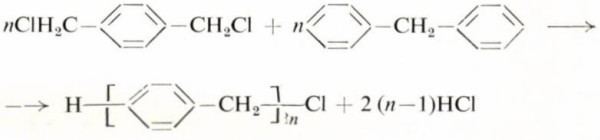
Aceiași autori [35], printr-o reacție de «perearilare» a difenilmetanului, în prezența $AlCl_3$, obțin un produs cu o unitate structurală identică și cu greutate moleculară de maximum 1 670:



Polimerii obținuți prin cele două metode, de autorii citați, sînt solubili în benzen și sînt fuzibili.

Polimerul obținut de la *p*-xililendiclorură este infuzibil și insolubil. În acest caz al policondensării *p*-xililendiclorurii cu benzenul, se obțin și cantități mici (sub 5%) de produse solubile în benzen. S-au izolat chiar din heptan *o*- și *p*-dibenzilbenzenul, care cristalizează împreună, dînd cristale mixte ce se topesc la 67,5°C.

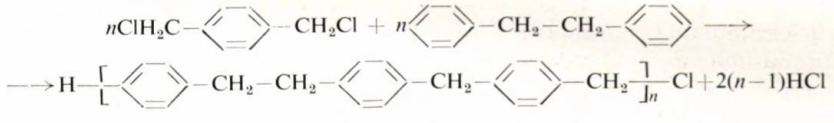
Policondensarea cu difenilmetanul duce la produse cu o unitate de bază identică cu a celor menționate. S-a folosit însă și difenilmetanul, pentru că acesta are temperatura de fierbere mai ridicată decît benzenul și poate permite ridicarea temperaturii de reacție:



Difenilmetanul a fost preparat prin reacția clorurii de benzil asupra unei exces de benzen, în prezența sesquiclorurii de benzil-aluminiu.

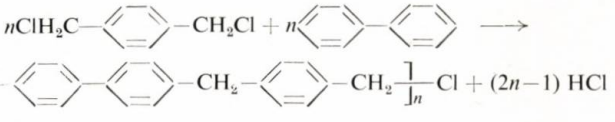
Din policondensatul obținut nu s-au separat produsele inferioare de reacție, reacția decurgînd practic total.

Policondensarea cu difeniletanul a fost făcută cu scopul obținerii unui polimer cu o unitate structurală nouă, în care cele două nuclee benzenice sînt legate fie printr-o grupare metilenică, fie prin două grupări metilenice:



Difeniletanul a fost preparat prin condensarea 1,2-dicloretanului cu benzenul în exces, în prezența sesquiclorurii de etil-aluminiu.

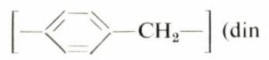
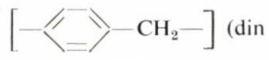
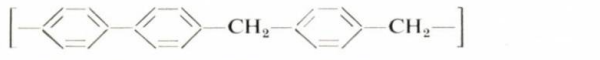
Policondensarea cu difenilul duce și ea la o unitate structurală nouă, în care există nuclee aromatice legate direct:



Difenilul a fost obținut prin dehidrogenarea ciclohexilbenzenului pe catalizator de nichel redus depus pe silice, în sistem dinamic, la 360°C, la o viteză volumetrică de 0,15. După o singură trecere peste catalizator s-a obținut difenilul pur, cristalizat, cu temperatura de topire de 60°C, identic cu cel descris în literatura de specialitate. Ciclohexilbenzenul a fost obținut la rîndul lui prin alchilarea benzenului cu ciclohexenă în prezența sesquibromurii de etil-aluminiu.

Dată fiind insolubilitatea produselor de policondensare a *p*-xililendiclorurii cu hidrocarburile studiate, nu a fost posibilă determinarea greutății lor moleculare pe cale viscozimetrică, ca în cazurile precedente. S-a dozat însă clorul rămas în produs după metoda Stepanov. Procentul de clor poate indica lungimea lanțului pe care se găsește grefat.

Tabela 4

Unitatea de bază	Temperatura de descompunere, °C	Clor, %	*M*
 (din benzen)	450	0,76	1 284
 (din difenilmetan)	450	0,52	6 814
	375	1,05	3 375
	450	0,21	16 687

Deşi în acest caz, judecînd după proprietăţile fizice ale polimerului (infuzibilitatea), nu este vorba numai de macromolecule ca indivizi chimici separabili, ci de edificii care s-ar putea apropia mai mult de structura bachelitei, totuşi s-au calculat unele greutăţi moleculare medii, după procentul de clor, pentru a avea un termen de comparaţie între produşii obţinuţi.

Rezultatele sînt trecute în tabela 4.

Cantitatea procentuală de clor la policondensatele obţinute cu diferite hidrocarburi aromatice scade în ordinea: benzen, difeniletan, difenilmetan, difenil, iar greutăţile moleculare cresc în aceeaşi ordine. Acest fapt este în concordanţă cu reacţionabilitatea acestor hidrocarburi, care creşte în aceeaşi ordine cu greutăţile moleculare.

Ordinul de mărime a greutăţii moleculare a produsului de policondensare a *p*-xililendiclorurii cu benzenul este acelaşi cu al produselor de policondensare a clorurii de benzil, care au aceeaşi unitate structurală.

La încălzire, produsele de policondensare se închid slab la culoare la 300°C şi rămîn aşa fără altă schimbare pînă la temperaturile de descompunere indicate în tabelă. Se vede că aceste policondensate au temperaturi de descompunere superioare, de acelaşi ordin de mărime cu al celor mai bune produse similare cunoscute din literatura de specialitate [36].

Concluzii

Policondensarea clorurii de benzil cu ea însăşi, sau a unor derivaţi halogenaţi, ca 1,2-dicloretanul şi *p*-xililendiclorura, cu diferite hidrocarburi aromatice, ca benzenul, difenilmetanul, difeniletanul şi difenilul în prezenţa sesquihalogenurilor alchil-aluminice, este foarte avantajoasă, deoarece nu necesită un catalizator gata preparat, cum ar fi $AlCl_3$, ci numai aluminiul care formează catalizatorul cu unul dintre componenţii reacţiei de policondensare.

— Folosind noul tip de catalizator se obţin greutăţi moleculare superioare cazului cînd se foloseşte $AlCl_3$, pentru aceeaşi reacţie, cum ar fi policondensarea 1,2-dicloretanului cu benzenul.

— Policondensarea *p*-xililendiclorurii cu hidrocarburi aromatice nu este menţionată în literatura de specialitate nici în prezenţa altor tipuri de catalizatori.

— S-a pus în evidenţă, pentru prima oară, influenţa adăugării unor cantităţi mici de benzen asupra policondensatului obţinut de la clorura de benzil. Astfel se pot obţine răşini polibenzilice cu proprietăţi determinate.

— Prin policondensarea *p*-xililendiclorurii cu hidrocarburi aromatice se obţin produse cu rezistenţă termică; nu se descompun pînă la 400°C.

Bibliografie

1. Ziegler, K. şi Gellert, H. G. În: Angewandte Chemie, **64**, 1952, p. 323.
2. Ziegler, K. şi Gellert, H. G. În: Brennstoffchemie **33**, 1952, p. 193.
3. Nicolescu, I. V. şi Iovu, M. În: An. Univ. C. I. Parhon, seria şt. nat. **15**, 1957, p. 97.
4. Nicolescu, I. V. şi Iovu, M. În: Anal. Şt. Univ. Al. I. Cuza — Iaşi, Secţia I, **6**, nr. 4, apr. 1960, p. 1 029.
5. Nicolescu, I. V., Iovu, M. şi Nikişin, G. I. În: Izv. Akad. Nauk, **94**, nr. 1, ian. 1960.
6. Iovu, M. şi Izvoranu, E. În: Anal. Univ. C. I. Parhon, seria şt. nat. **21**, 1959, p. 73.
7. Nicolescu, I. V., Iovu, M., Blackwell, J., Davies, K. M. şi Hickinbottom, W. J. În: Chem. and ind. 1962, p. 1 329.
8. Nicolescu, I. V. şi Iovu, M. În: Ind. des Plastiques Modernes, **10**, nr. 10, dec. 1958, p. 46.
9. Iovu, M. şi Dinu, V. În: Anal. Univ. C. I. Parhon, seria chimie, **26**, 1960, p. 189.
10. Nicolescu, V. I. şi Iovu, M. În: Brevet R.P.R. înreg. 43059, 1959.
11. Patat, F. şi Sinn, H. În: Angewandte Chemie, **79**, 1958, p. 496.
12. Iovu, M. În: Autoreferatul dizertaţiei Univ. Buc., Fac. de chimie, 1961.
13. Wertyporoch, E. În: Ber., **64**, 1931, p. 1 369.
14. Faibrother, F. În: J. Chem. Soc. 1937, p. 503.
15. Friedel, C. şi Crafts, J. M. În: Bull. Soc. chim. **2**, 1885, p. 53.
16. Schramm, J. În: Ber. **26**, 1893, p. 1 706.
17. Radzievanovski, G. În: Ber. **27**, 1894, p. 3 253.
18. Lavaux, J. şi Lombard, M. În: Bull. Soc. Chim. **4**, nr. 7, iul. 1910, p. 541.
19. Jacobson, R. A. În: J. Am. Chem. Soc. **54**, 1932, p. 1 513.
20. Silva, R. D. În: Comp. Rend. **80**, 1879, p. 606.
21. Yura, S., Sato, K., Koizumi, T. şi Oda, R. În: J. Soc. Chem. Ind. Japan **44**, 1941, p. 722; C.A. 1948, p. 2 248.
22. *** Patent S.U.A. 2344182 şi 2344188, 1944.
23. Klebanski, A. L. şi Mironenko, T. I. În: J.P.H. **14**, 1941, p. 618.
24. Sisido, K. şi Kato, S. În: J. Soc. Chem. Ind. Japan **44** (suplim.) 1941, p. 25, C.A. 1941, p. 4 369.
25. Korşak, V. V., Kolesnikov, G. S. şi Harghevnikova, A. V. În: D.A.N. **56**, nr. 2, febr. 1947, p. 169.
26. Kolesnikov, G. S., Korşak V. V. şi Smirnova, T. V. În: Izv. Akad. Nauk, nr. 5, mai 1951 p. 596.
27. Kolesnikov, G. S., Korşak, V. V. şi Suprun, A. P. În: Izv. Akad. Nauk, nr. 5, mai 1958, p. 600.
28. Korşak, V. V. şi Kolesnikov, G. S. În: D.A.N., nr. 4, apr. 1950, p. 625.
29. Kolesnikov, G. S., Korşak, V. V. şi Smirnova, T. V În: Izv. Akad. Nauk., nr. 1, ian. 1958, p. 85.
30. Farthing, A. C. În: J. Chem. Soc. 1953, p. 3 261.
31. Corley, R. S., Haas, H. C., Kane, M. W. şi Liwingston, D. I. În: J. Polymer Sci. **13**, 1954, p. 137.
32. Hecke, F. În: Nature, **186**, 1960, p. 382.
33. Müller, E. În: Ber. **90**, 1957, p. 543.
34. Kolesnikov, G. S., Korşak, V. V. şi Smirnova, T. V. În: Izv. Akad. Nauk, nr. 3, mart. 1957, p. 375.
35. Kolesnikov, G. S., Korşak, V. V. şi Smirnova, T. V. În: Izv. Akad. Nauk, nr. 6, ian. 1958, p. 767.
36. Vanşeidt, A. A., Melnikoba, E. P., Krakoviak, M. G., Kubareva, G. A. şi Gladkovski, G. A. În: Mejdunarodnii simpozium po makromolekuliarnii himii, Moscova, **I**. 1960, p. 90.

Produse rezistente la temperaturi ridicate, umiditate și solicitări dinamice pe bază de butil-cauciuc

Diafragme pentru vulcanizarea anvelopelor

C. Strugaru și I. Istrate

Butil-cauciucurile sînt copolimeri ai izobutilenei cu o cantitate mică de diolefine, de obicei izopren. În moleculele de butil-cauciuc există cu mult mai puține legături duble decît în acelea ale oricărui alt elastomer vulcanizabil.

Această nesaturare joasă este cea mai importantă caracteristică a butil-cauciucurilor. O altă caracteristică a butil-cauciucului este forma liniară și regulată a moleculei. Aceste două caracteristici ale moleculei de butil-cauciuc explică marea rezistență la degradare sub acțiunea oxigenului, ozonului, alcaliilor, căldurii, umidității, luminii solare, precum și permeabilitatea sa extrem de scăzută la gaze și vapori.

Pe piața mondială se cunosc diferite tipuri de butil-cauciuc cu diferite grade de nesaturare. După gradul de nesaturare, aceste sorturi se clasifică [1] în: sorturi cu nesaturare joasă, medie-joasă, medie-înaltă și înaltă. Pentru produse rezistente la temperaturi ridicate și la acțiunea aerului și umidității se alege un butil-cauciuc cu grad mare de nesaturare (2,1—2,2%). Rezistența la căldură depinde de gradul de vulcanizare, care este cu atît mai avansat cu cît butil-cauciucul are un grad de nesaturare mai ridicat.

În prezenta lucrare se arată utilizarea butil-cauciucului cu grad de nesaturare mare (2,2%) de proveniență canadiană (Polysar Butyl 400). Acest cauciuc are următoarele caracteristici:

nesaturare	2,20%;
greutate specifică	0,92 g/cm³;
cenușă totală	0,35 %;
cenușă solubilă	0,10%;
substanțe volatile	0,1 %;
viscozitate Mooney (ML8 și 100°C)	45.

A. Tehnologia prelucrării butil-cauciucului

a) Amestecarea butil-cauciucului cu ingrediente. Deși butil-cauciucul prezintă elasticitate ridicată în stare brută (nerv), totuși se poate folosi la fabricarea amestecurilor fără a fi nevoie de o masticare prealabilă. Amestecarea butil-cauciucului cu ingrediente se face în malaxoare capsulate, temperatura optimă fiind 160—170°C. În această fază se adaugă toate ingredientele, cu excepția agenților de reticulare (după caz, sulf și parachinondioximă sau rășini). Agenții de reticulare se pot adăuga fie în malaxor în altă fază de amestecare (temperatura nedepășind 100—110°C), fie pe valțuri, unde temperatura de lucru poate atinge 70—80°C.

b) Profilarea. Amestecurile de butil-cauciuc se profilează la temperaturi de 90—100°C pentru cele ce conțin sulf și la 100—115°C pentru cele ce conțin rășini ca agenți de reticulare.

c) Vulcanizarea. Datorită nesaturării sale scăzute, butil-cauciucul se vulcanizează la timpi și la temperaturi de vulcanizare mai ridicate decît cauciucul natural sau cauciucurile butadien-stirenice. De asemenea, din aceeași cauză, el necesită cantități sporite de acceleratori de vulcanizare, cînd se folosește ca agent de reticulare sulful.

B. Studiul influenței fiecărui component al amestecului

Natura cauciucului și scopul pentru care se vor folosi vulcanizatele au determinat un studiu pentru cunoașterea factorilor care influențează calitățile vulcanizatelor din butil-cauciuc în condiții apropiate

cu acelea de folosire a diafragmelor pentru vulcanizat anvelope. Pentru a alege cele mai potrivite materiale care să corespundă scopului urmărit, s-a studiat cum influențează următoarele grupe de materiale: produse halogenate*, șarje active, agenți de reticulare, oxid de zinc, plastifianți și antioxidanți asupra principalelor proprietăți ale vulcanizatelor, asupra comportării la îmbătrînire în abur la 185—190°C și asupra curgerii sub sarcină la cald a vulcanizatelor.

1. Influența naturii produsului halogenat

S-a început studiul pe baza unei rețete-tip, în care s-a verificat influența substanțelor halogenate. În această lucrare, autorii au cercetat trei substanțe: cauciucul policloroprenic, parafina clorurată și polietilena clorosulfonată. În literatura de specialitate sînt menționate și alte substanțe, ca: clorură stanoasă [2], clorură de plumb [3], clorură ferică [4], însă din experiențele efectuate a reieșit că merită toată atenția studiul celor trei substanțe menționate.

a) În rețeta tip *A* au fost variate natura produsului halogenat și cantitatea acestuia. Rezultatele sînt menționate în tabelele 1, 2, 3, 4, 5 și 6.

Rețeta tip *A* are următoarea compoziție, în părți:

Polysar Butyl 400	100,0
Produs halogenat	variabil
Amberol ST 137 **	12,0
Plastifiant	5,0
Oxid de zinc	5,0
Negru de fum HAF ***	50,0

S-a studiat mai întîi influența cantității de Neopren W, în rețetele A_1, A_2, A_3, A_4, A_5. Amestecurile au fost vulcanizate 45 min/170°C, și rezultatele sînt menționate în tabela 1.

Tabela 1

Rețeta nr.	Conținutul în Neopren W, părți	Indicii de bază ai vulcanizatelor				
		modul 300%, kg/cm²	rezis. la rupere, kg/cm²	alung. la rupere, %	alung. remanentă, %	duritate, °Shore
A_1	2,0	38	103	795	32	56
A_2	4,0	45	115	590	24	60
A_3	5,25	52	125	550	18	65
A_4	7,5	59	120	530	14	67
A_5	10,0	65	130	430	14	69
A_6	12,0	69	125	385	12	72

Aceleași amestecuri s-au supus probei de îmbătrînire la 185—190°C timp de 24 ore și probei de curgere, timp de 24 și 48 ore la o sarcină de 3,5 kg/cm², la temperatura de 170°C în abur.

Rezultatele sînt menționate în tabela 2.

Din datele obținute s-a ajuns la concluzia că o cantitate de 5,25% Neopren W este suficientă pentru a se obține rezultate satisfăcătoare în laborator. Probele au fost supuse și încercărilor la flexiuni repetate și s-a constatat că o dată cu creșterea cantității de Neopren W, scade rezistența la flexiune, aceasta fiind o consecință a rigidității amestecurilor.

Tabela 2

Rețeta nr.	Indicii de bază după 24 ore la 185—190°C în abur					Creșterea alungirii, %, după:	
	modul 300%, kg/cm²	rezis. la rupere, kg/cm²	alung. la rupere, %	alung. remanentă, %	duritate °Shore,	24 ore	48 ore
A_1 *	—	—	—	—	—	—	—
A_2 *	—	—	—	—	—	—	—
A_3	72	102	400	21	68	23,0	54,0
A_4	65	108	460	20	69	26,8	50,0
A_5	70	97	405	17	74	26,0	56,0
A_6	68	80	335	15	79	27,0	58,0

* Nu s-au supus la îmbătrînire și nici la proba de curgere la cald, deoarece din tabela 1 rezultă că nu pot fi utilizate în scopul propus.

b) În aceeași rețetă *A* s-a înlocuit produsul halogenat cu polietilenă clorosulfonată (Hypalon 20).

Rezultatele încercărilor sînt menționate în tabelele 3 și 4.

Tabela 3

Rețeta nr.	Indicii de bază ai vulcanizatelor după 30 min la 170°C*					
	conținut în Hypalon 20, părți	modul 300%, kg/cm²	rezistență la rupere, kg/cm²	alungire la rupere, %	alungire remanentă, %	duritate, °Shore
A_7	2	56	112	545	17	65
A_8	5	71	100	435	16	70
A_9	10	73	90	398	14	70
A_{10}	15	74	80	375	13	70

* Din încercările preliminare s-a găsit că optimul de vulcanizare pentru amestecurile conținînd Hypalon 20 este de 30 min/170 °C.

Urmînd aceeași metodologie ca și pentru amestecurile A_1—A_6, s-au încercat amestecurile A_7—A_{10} la îmbătrînire în abur timp de 24 ore la 185—190°C și s-au supus încercării la curgere la cald timp de 24 și 48 ore sub sarcina de 3,5 kg/cm², la temperatura de 170°C, în atmosferă de abur. Rezultatele sînt menționate în tabela 4.

Tabela 4

Rețeta nr.	Indicii de bază după 24 ore la 180—190°C					Creșterea alungirii, %, după:	
	modul 300%, kg/cm²	rezist. la rupere, kg/cm²	alung. la rupere, %	alung. remanentă, %	duritate, °Shore	24 ore	48 ore
A_7	80	104	425	15	71	20,0	36,0
A_8	81	92	365	15	72	20,0	34,0
A_9	83	86	325	12	72	21,4	34,0
A_{10}	—	85	285	11	72	21,8	34,0

Din datele din tabelele 3 și 4 se observă că, folosind polietilena clorosulfonată ca substanță halogenată, amestecurile se comportă mai bine la îmbătrînire în abur și la solicitări la temperaturi ridicate. Amestecurile supuse la încercare de flexiuni repetate s-au comportat superior față de cele avînd în compoziția lor Neopren W.

* Produse halogenate care cedează ușor prin încălzire halogenul.

** 2,6-dimetilol-4-octil-fenol.

*** Corax 3.

c) În aceeași rețetă tip *A* s-a folosit ca substanță halogenată parafină clorurată (produs romînesc cu 13% clor).

Rezultatele încercărilor sînt menționate în tabelele 5 și 6.

Tabela 5

Rețeta nr.	Conținut în parafină clorurată, părți	Indicii de bază ai vulcanizatelor după 15 min la 170°C				
		modul 300%, kg/cm²	rezist. la rupere, kg/cm²	alung. la rupere, %	alung. remanentă, %	duritate, °Shore
A_{11}	2	46	110	585	17	67
A_{12}	5	60	100	513	15	65
A_{13}	10	45	94	640	19	61
A_{14}	15	26	74	665	20	50

În amestecul A_{13} și A_{14} se observă o creștere a alungirii și o scădere a durității și a modulului datorită conținutului excesiv de mare de parafină clorurată, care acționează și ca plastifiant.

În aceleași condiții ca și în cazul produselor Neopren W și Hypalon 20, s-au verificat comportarea la îmbătrînire și curgerea la cald. (Plăcuțele au fost vulcanizate 15 min la 170°C.)

Tabela 6

Rețeta nr.	Indicii de bază după 24 ore la 185–190°C					Creșterea alungirii, %, după:	
	modul 300%, kg/cm²	rezist. la rupere, kg/cm²	alung. la rupere, %	alung. remanentă, %	duritate, °Shore	24 ore	48 ore
A_{11}	97	101	325	10	71	46	90
A_{12}	70	100	400	12	69	39	85
A_{13}	60	97	431	14	64	60	90
A_{14}	50	55	500	15	52	60	95

Din datele prezentate în tabelele 1–6 se observă că produsele halogenate se prezintă astfel:

1. Neopren W prezintă indici fizico-mecanici optimi la timpul de vulcanizare de 45 min, Hypalon 20 la 30 min și parafina clorurată la 15 min, aceasta atribuindu-se mobilității mai sporite a clorului în parafina clorurată, față de Hypalon 20 și de Neopren W. Scara activității este următoarea: parafină clorurată; Hypalon 20; Neopren W.

2. Comportarea cea mai bună o prezintă compozițiile A_3, A_7 și A_{12}, adică cu 5,25 părți Neopren W, 2,0 părți polietilenă clorosulfonată și 5,0 părți parafină clorurată.

3. Din aceste compoziții, compoziția A_7 este compoziția cu cea mai bună comportare la îmbătrînire și la încercarea de deformare sub sarcină la temperatură ridicată și umiditate.

4. De aici se deduce că cel mai bun produs halogenat este Hypalon 20 pentru vulcanizate rezistente la temperatură și solicitări în mediu de abur.

2. Influența șarjei active asupra indicatorilor fizico-mecanici ai amestecurilor de butil-cauciuc folosite pentru diafragme

În literatura de specialitate consultată s-a găsit că șarjele utilizate pentru amestecurile de butil-cauciuc destinate utilizării la solicitări în condiții de temperatură și umiditate sînt diverse tipuri de negru de fum.

În lucrările efectuate s-au utilizat negru de fum de înaltă abraziune HAF, negru de fum de canale (Carbomet) și negru de fum de furnale fin (F 110). Pentru eliminarea diverșilor factori s-a folosit o rețetă de tipul A_3 și A_7, în care s-au variat conținutul și sortul negrului de fum. S-au urmărit în special influența asupra rezistenței la flexiune, abraziune și duritatea amestecurilor.

Rezultatele încercărilor sînt menționate în tabela 7.

a) Rețeta tip *B* are următoarea compoziție, în părți:

Polysar Butyl 400	100
Neopren W	5,25
Amberol ST 137	12
Oxid de zinc	5
Plastifiant	5
Negru de fum	variabil.

Din tabela 7 se deduce că prin creșterea conținutului de negru de fum de canale indicii: modulul, rezistența, duritatea cresc, însă scade rezistența la flexiune; de asemenea, rezultă că amestecurile cu negru de fum HAF au indici superiori la flexiune, și deci corespund scopului urmărit (ținînd seamă de solicitările diafragmelor la temperaturi ridicate).

Pentru a studia influența cantităților și tipurilor de negru de fum în compoziții de tipul A_7 s-au făcut încercările pe rețeta tip *C*.

Tabela 7

INFLUENȚA CALITĂȚII ȘI CANTITĂȚII DE NEGRU DE FUM ASUPRA PROPRIETĂȚILOR AMESTECURILOR DE BUTIL-CAUCIUC, DUPĂ REȚETA TIP *B*

Rețeta nr.	Conținut în negru de fum, părți			Indicii de bază ai vulcanizatelor după 45 min la 170°C					Flexiune De Mattia, mii cicluri	Rezistența la abraziune (Lambourne)
	Carbomet	HAF	FF	modul 300%, kg/cm²	rezist. la rupere, kg/cm₂	alungirea		duritate, °Shore		
						rupere, %	remanentă, %			
B_1	0	—	60	30	61	675	21	54	—	—
B_2	—	60	—	64	126	450	15	70	476	0,004
B_3	10	—	50	42	82	610	21	59	—	—
B_4	—	50	—	52	125	550	18	65	peste 500	0,005
B_5	20	—	40	47	96	590	18	64	480	0,036
B_6	30	—	30	58	98	435	15	70	390	0,016
B_7	40	—	20	70	111	437	10,5	73	370	0,016
B_8	45	—	15	70	112	508	11	75	360	0,011
B_9	40	—	10	60	120	540	17	71	340	0,016

Tabela 8

INFLUENȚA CALITĂȚII ȘI CANTITĂȚII DE NEGRU DE FUM ASUPRA PROPRIETĂȚILOR AMESTECURILOR DE BUTIL-CAUCIUC DUPĂ REȚETA TIP *C*

Rețeta nr.	Conținut în negru de fum, părți			Indicii de bază după 30 min la 170°C					Flexiune De Mattia, mii cicluri	Rezistența la abraziune (Lambourne)
	Carbomet	HAF	FF	modul 300%, kg/cm²	rezistența la rupere, kg/cm²,	alungire rupere, %	alungire remanentă, %	duritate, °Shore		
C_1	—	50	—	56	112	545	17	65	peste 700	0,003
C_2	40	—	10	54	100	580	19	66	425	0,009
C_3	40	—	20	70	98	470	16	69	415	0,015
C_4	30	—	30	65	94	640	15	67	340	0,010
C_5	20	—	40	45	85	610	15	58	360	0,026

b) Rețeta tip *C* are următoarea compoziție, în părți:

Polysar Butyl 400	100,0
Polietilenă clorosulfonată (Hypalon 20)	2,0
Amberol ST 137	12,0
Oxid de zinc	5,0
Plastifiant	5,0
Negru de fum	variabil.

Din aceste date se observă că și cu rețeta tip *C* negrul de fum cel mai indicat este cel de furnale de înaltă abraziune (HAF).

În continuare se vor studia două rețete: una având ca produs halogenat Neopren W și alta Hypalon 20, iar ca negru de fum HAF în proporție de 50 părți la 100 părți butil-cauciuc Polysar 400.

3. Influența agentului de reticulare

În experiențele efectuate s-au folosit agenți de reticulare: sulf-parachinondioximă și rășini fenol-formaldehidice substituite. În cele ce urmează se vor arăta în rețetele tip *D* influența agenților de reticulare sulf — PQD, iar în rețetele tip *E* influența agenților de reticulare de tipul rășinilor fenolformaldehidice substituite.

a) Rețeta tip *D* are compoziția, în părți:

Polysar Butyl 400	100
Neopren W	8
Sulf	variabil
Parachinondioximă (GMF)	variabil
Vulcacit DM	5,0
Vulcacit M	3,0
Petrolatum	6,0
Stearină	2,0
Oxid de zinc	20,0
Negru de fum HAF	50,0

Comparînd aceste rezultate cu cele din rețeta A_3 sau A_7 rezultă că agenții de reticulare sulf—PQD nu corespund scopului urmărit.

b) Rețeta tip *E* pentru studiul influenței agenților de reticulare — rășini fenolformaldehidice substituite — are compoziția, în părți:

Polysar Butyl 400	100,0
Neopren W	5,25
Rășină	cantități variabile și diferite tipuri
Plastifiant	5,0
Oxid de zinc	5,0
Negru de fum HAF	50,0

Din tabela 10 se observă că cea mai bună comportare o prezintă Amberol ST 137 în proporție de 12 părți la 100 părți de butil-cauciuc. În lucrarea [4] se arată că pentru reticularea butil-cauciucului, cînd se folosește sistemul sulf—accelerator—oxid de zinc, sînt necesare următoarele materiale pentru 100 părți butil-cauciuc, în părți:

Sulf	1,25
Thiuram	1,50
M.B.T.	1,00
Oxid de zinc	5,0.

Dacă se consideră că rășina formează punți de legătură transversală ca și sulful, atunci cantitatea de rășină necesară va fi aproximată din raportul greutății moleculare a sulfului față de rășină (de exemplu Amberol ST 137 monomer): $\frac{\text{Gr. mol. sulf}}{\text{Gr. mol. rășină}} = \frac{32}{266,4} = \frac{1}{8,3}$. Din acest raport s-ar deduce că necesarul de rășină pentru reticularea butil-cauciucului trebuie să fie $8,3 \times 1,25 = 10,37$ părți rășină. Ținînd seamă că rășina nu reacționează decît cu capetele terminale, cantitatea de rășină ce trebuie luată pentru o corectă reticulare trebuie să fie ceva mai mare. De aceea, în experiențele menționate în tabela 10, cantitatea optimă este 12 părți pentru Amberol ST 137 (2,6-dimetilol-4-octilfenol), iar pentru Superbecacit 1 001 (2,6-dimetilol-4-terțiarbutilfenol) este de 10 părți. Același autor arată că aceste cantități de rășină uzual folosite pot fi reduse pînă la 6 părți la 100 părți butil-cauciuc, ca să nu apară la îmbătrînire efecte secundare. Din practica de laborator și de uzină s-a constatat că unele rășini, deși de un tip determinat, au activități diferite. În literatura de specialitate sînt menționate și alte rășini de reticulare, ca SP 1 055 (brom-metil-alchilfenolformaldehidă), care prezintă avantaje, față de rășinile citate și experimentate, în ceea ce privește viteza de vulcanizare și

Tabela 9

INFLUENȚA AGENȚILOR DE RETICULARE (SULF—PQD) ASUPRA INDICILOR DE BAZĂ, ASUPRA PROPRIETĂȚILOR DE ÎMBĂTRÎNIRE ÎN ABUR ȘI ASUPRA REZISTENȚEI DE CURGERE LA CALD A AMESTECURILOR DE BUTIL-CAUCIUC DESTINATE DIAFRAGMELOR

Rețeta nr.	Proporția de sulf—PQD		Indicii de bază după 45 min la 170°C					Pierderi din rezistența inițială, 24 ore/185—190°C în abur, %	Creșterea alungirii după 24 ore, %
	sulf	PQD	modul 300%, kg/cm²	rezistența la rupere, kg/cm²	alungire rupere, %	alungire remanentă, %	duritate, °Shore		
D_1	1,5	2,3	67,5	129	523	29	80	85	s-au distrus epruvetele
D_2	1,2	2,0	65	130	585	32	78	85	

Tabela 10

INFLUENȚA AGENȚILOR DE RETICULARE (RĂȘINI) ASUPRA INDICILOR FIZICO-MECANICI DE BAZĂ ȘI ASUPRA COMPORTĂRII LA ÎMBĂTRÎNIRE ȘI A CURGERII SUB SARCINĂ LA CALD

Rețet a nr.	Tipul rășinii	Canti-tatea	Indicii fizico-mecanici de bază după 45 min la 154°C						Pierderi din rezistența inițială după 24 ore în abur, %	Creșterea alungirii după 24 ore, %
			modul 300%, kg/cm²	rezistența la rupere, kg/cm²	alungire		duritate, °Shore	rezistența la sfîșiere, kg/cm		
					rupere, %	remanentă, %				
E_1	Superbecacit 1 001	8	44	96	610	26	63	60	24,0	37
E_2	Superbecacit 1 001	10	58	110	580	22	72	52	28,0	38
E_3	Superbecacit 1 001	12	60	110	480	20	77	46	30,6	35
E_4	Amberol ST 137	10	50	120	610	20	62	67	14	25,0
E_5	Amberol ST 137	12	52	125	550	18	65	60	16	23,5
E_5	Amberol ST 137	14	62	140	458	15	69	54	16,5	28,6
E_6	SP 1 045	8	57	120	602	19	62	58	24	30,5
E_7	SP 1 045	10	69	134	540	17	65	52	18	29,0
E_8	SP 1 045	12	75	128	500	16	69	47	—	—

stabilitatea legăturii rășină—cauciuc în cazul îmbătrînirii la cald. Experimentările autorilor continuă cu această rășină.

4. Influența cantității de oxid de zinc

În literatura de specialitate cercetată [5] se arată că în amestecurile de butil-cauciuc, care au în compoziția lor o cantitate de Neopren W (cauciuc policloroprenic), un adaos de compus al zincului (oxid de zinc, stearat de zinc) accelerează procesul de reticulare a butil-cauciucului cu rășina fenolformaldehidică. În aceeași lucrare [5] se menționează experimentările cu cantități de oxid de zinc cuprinse între 2,5—5 părți la 100 părți butil-cauciuc.

În lucrarea [6] se arată influența oxidului de zinc în amestecuri de butil-cauciuc, care au în compoziția lor Hypalon 20 (polietilenă clorosulfonată). Din această lucrare rezultă că prin adaosul unei cantități limitate de oxid de zinc (3 părți) proprietățile vulcanizatelor de butil-cauciuc sînt superioare celor fără oxid de zinc în ceea ce privește îmbătrînirea și, în special, la proba de curgere sub sarcină la cald. De asemenea, în prezența Hypalon 20 (polietilenă clorosulfonată) oxidul de zinc influențează viteza de vulcanizare a amestecurilor de cauciuc.

Experimentările autorilor au confirmat cele menționate în lucrările citate [5] și [6]: doza optimă folosită în amestecurile rezistente la căldură este de 3—5 părți oxid de zinc la 100 părți butil-cauciuc.

Experimentările s-au făcut pe o rețetă-tip avînd ca produs halogenat Hypalon 20.

Rețeta tip *F* are următoarea compoziție, în părți:

Polysar Butyl 400	100,0
Amberol ST 137	12,0
Hypalon 20	2,0
Plastifiant	5,0
Negru de fum HAF	50,0
Oxid de zinc	variabil.

Rezultatele sînt menționate în tabela 11.

5. Influența plastifianților

Natura butil-cauciucului cu o slabă nesaturare reclamă folosirea plastifianților de natură parafinică. În literatura de specialitate sînt menționați de obicei plastifianți, ca uleiurile minerale, petrolatumul și parafina. În lucrările efectuate s-a folosit și ulei de ricin, care s-a comportat ca un excelent plastifiant.

La prepararea amestecurilor s-au folosit 5—10 părți plastifiant la 100 părți butil-cauciuc. Din ultimele experimentări a reieșit că printr-o amestecare a

Tabela 11

INFLUENȚA OXIDULUI DE ZINC ÎN AMESTECURILE DE BUTIL-CAUCIUC CONȚINÎND HYPALON 20 CA PRODUS HALOGENAT

Rețeta nr.	Conținut în ZnO, părți	Indicii fizico-mecanici de bază după 30 min la 170°C					Pierderi din rezistența la rupere după 24 ore la 185—190°C în abur, %	Creșterea alungirii după 24 ore, %
		modul 300%, kg/cm²	rezistența la rupere, kg/cm²	alungire		duritate, °Shore		
				rupere, %	remanentă, %			
F_0*	0	48	96	750	32	54	85,0	190
F_1	0	54	109	575	19	64	12,0	40
F_2	2	56	115	545	17	65	9,8	24,0
F_3	3	58	117	530	17	65	10,0	18,5
F_4	5	62	120	540	16	65	10,4	19,5
F_5	10	65	119	532	16	66	9,6	20,2

* Fără polietilenă clorosulfonată. Rezultă că conținutul în ZnO trebuie să fie cuprins între 3 și 5%, o cantitate peste 5% nu mai are o influență apreciabilă asupra proprietăților vulcanizatului.

butil-cauciucului cu negru de fum la temperaturi ridicate, 155—165°C, folosirea plastifianților este inutilă. Profilarea amestecurilor de butil-cauciuc se face în bune condiții. Totuși, pentru o amestecare rapidă și o tehnologie mai simplă este necesară folosirea de 4—5% plastifiant. În toate experiențele menționate în tabelele 1—12 s-a folosit ca plastifiant uleiul de ricin. Nu s-a considerat necesar a se face un studiu separat asupra plastifianților: acest studiu a fost efectuat concomitent cu verificarea influenței celorlalți componenți ai amestecurilor pe bază de butil-cauciuc.

6. Influența antioxidanților

Deși natura butil-cauciucului (cu un grad scăzut de nesaturare) nu reclamă folosirea antioxidanților, totuși, conform datelor din literatura de specialitate [7], s-a studiat efectul trifenilstibinei asupra efectului de îmbătrînire a amestecurilor din butil-cauciuc. În acest scop, într-o rețetă tip *G* s-a introdus o cantitate variabilă de trifenilstibină. Rezultatele încercărilor sînt menționate în tabela 12.

Rețeta tip *G* are compoziția, în părți:

Polysar Butyl 400	100,0
Amberol ST 137	12,0
Neopren W	5,25
Oxid de zinc	5,0
Plastifiant	5,0
Negru de fum HAF	50,0
Antioxidant trifenilstibină	variabil.

Din datele din tabela 12 se observă că o cantitate de 1—2% antioxidant ameliorează mult rezistențele vulcanizatelor la îmbătrînire.

Efectul trifenilstibinei este favorabil pentru vulcanizate reticulate cu rășini fenolformaldehidice substituite.

După ce s-a trecut în revistă influența fiecărui component din amestecurile de cauciuc rezistente la temperaturi destinate fabricării diafragmelor pentru vulcanizarea anvelopelor în prese autoformatoare, se dau unele indicații asupra procedeului de fabricare a diafragmelor.

C. Fabricarea diafragmelor

1. Fabricarea amestecurilor

S-a experimentat industrial atît fabricarea amestecurilor cu Neopren W cît și a amestecurilor cu polietilenă clorosulfonată.

Tabela 12

Rețeta nr.	Cantitatea de antioxidant, părți	Indicii fizico-mecanici după 45 min la 170°C			Pierderi din rezist. după 24 ore la 185—190°C în abur, %	Creșterea alungirii după 24 ore, %
		modul 300%, kg/cm²	rezistența la rupere, kg/cm²	alungirea la rupere, %		
G_1	0	52	126	550	20,0	23,0
G_2	1,0	52	119	520	17,6	15,4
G_3	2,0	54	116	525	14,2	11,6
G_4	4,0	49	117	566	15,6	12,0

La fabricarea amestecurilor cu Neopren W s-a folosit metoda a două amestecuri de bază, în unul fiind introdus Neoprenul W și în celălalt oxidul de zinc. Fabricarea amestecurilor de bază se efectuează în malaxoare cu 40 rot/min, la o temperatură de 155—160°C. Adăugarea agenților de reticulare se face într-un malaxor cu 30 rot/min, la o temperatură de amestecare de 100—110°C. S-a observat că starea de finețe înaintată a rășinii duce la rezultate mai bune decît în cazul folosirii unei rășini măcinate la o granulație mai mare.

2. Profilarea diafragmelor

Rezultate bune la operația de profilare s-au obținut atunci cînd s-a folosit amestecul definitiv imediat după laminarea pe valț a amestecului rezultat din malaxor.

Sînt cunoscute precauțiile ce trebuie luate atît la amestecarea cît și la profilarea amestecurilor din butil-cauciuc, pentru a evita impurificarea cu alte tipuri de amestecuri de cauciuc. O dovadă că amestecurile au fost impurificate este creșterea alungirii remanente a amestecurilor.

3. Îmbinarea diafragmelor

Profilatele de diafragmă se îmbină pe o suprafață oblică. Îmbinarea se face numai după asperitatea suprafețelor și nu se folosește nici un solvent.

Presarea îmbinării se face cu o presiune de 4,5 kg/cm².

Pentru o bună injecție, diafragma îmbinată trebuie să fie mai grea decît diafragma vulcanizată cu 6—8%. Acest adaos este necesar evacuării aerului existent în profilat (butil-cauciucul prezintă o bună rezistență la permeabilitatea aerului).

4. Vulcanizarea diafragmelor

Aceasta se face la temperatura de 175—185°C și timpi variabili după dimensiunile diafragmelor.

5. Încercările diafragmelor vulcanizate

Diafragmele vulcanizate se supun acelorași încercări ca și amestecurile respective.

Diafragmele pentru vulcanizat anvelope 7,50—20 fabricate din compoziția A_3, încercate în laborator la principalii indici, au prezentat următoarele rezultate:

Modul 300%, kg/cm²	60— 65
Rezistență la rupere, kg/cm²	100—115
Alungire la rupere, %	520—540
Alungire remanentă, %	15— 16
Duritate, °Shore	62— 64.

Tabela 13

Dimensiunea anvelopei la care s-a folosit diafragma	Numărul de diafragme încercate	Timpul total de vulcanizare a anvelopei, min	Temperatura apei calde de circulație în diafragmă, °C	Numărul de cicluri pînă la scoaterea din uz
6.00—16 Tr	308	43	175	180
7.50—20	144	75	175	190
9.00—20	422	85	175	157
10.00—20	51	95	175	120

Experimentînd în producția curentă diafragme folosite din amestecul A_3 s-au obținut într-o anumită perioadă rezultatele redate în tabela 13.

Cifrele ce caracterizează viața diafragmelor sînt cifre medii.

Cauzele scoaterii din uz a diafragmelor sînt multiple. Cele care sînt însă caracteristice sînt deformările (la diafragmele 6.00—16 Tr) și îmbătrînirile (la diafragmele mari).

Pe lîngă cele menționate, pentru a prelungi viața de exploatare a diafragmelor trebuie acordată o deosebită atenție următoarelor:

— modului corect de montare pe inelele de prindere;

— folosirii unei ape dedurizate cu un conținut cît mai scăzut în fier ionic;

— folosirii unui regim corespunzător de răcire după fiecare ciclu de vulcanizare;

— folosirii unei soluții adecvate pentru vopsirea diafragmelor în fiecare zi (pastă de siliconi);

— vopsirii interioare a anvelopelor cu o soluție antiadezivă și, totodată, care să protejeze diafragma contra migrării sulfului din carcasa anvelopei;

— întocmirii unei evidențe corecte a fiecărui lot de diafragme ținînd seamă de natura compusului și de regimul de utilizare folosit.

Studiul de față a urmărit obținerea unor compoziții și a unui proces tehnologic optim pentru realizarea de diafragme care să reziste cît mai mult în exploatare.

Sînt în curs de experimentare rețetele G_3 și A_7, care vor da probabil rezultate mai bune decît rețeta A_3.

În această lucrare s-au folosit două metode pentru verificarea comportării la îmbătrînire, care nu sînt standardizate și care diferă de cele din literatura de specialitate consultată.

1. *Metoda de îmbătrînire la* 185—190°C. Epruvetele se suspendă într-o autoclavă în care s-a introdus apă distilată circa 1/3 din volumul ei. Se închide autoclava și se ridică temperatura apei (cu ajutorul unor rezistențe electrice) pînă la temperatura de regim. De la data atingerii temperaturii de regim (circa două ore) se socotește timpul de îmbătrînire. După terminarea timpului normat, se oprește încălzirea, se evacuează presiunea din autoclavă și apoi se scot epruvetele și se lasă să se răcească la temperatura ambiantă timp de 24 ore. După acest timp se supun încercărilor de tracționare la dinamometru în conformitate cu STAS-urile în vigoare.

2. *Metoda de determinare a curgerii la cald.* În aceeași autoclavă (conținînd apă distilată) se suspendă epruvetele. De fiecare epruvetă se suspendă cîte o greutate care să corespundă la circa 3,5 kg/cm^2. Înainte de suspendarea greutății se notează pe epruvetă cu un tuș nelavabil două repere la 12,5 mm distanță. Se ridică temperatura autoclavei pînă la 170 °C. Se notează timpul din momentul cînd mediul din autoclavă (aburul) a atins 170°C (după circa 1 oră și 45 min).

După expirarea timpului propus, se evacuează presiunea din autoclavă, se întrerupe încălzirea și apoi se scot epruvetele din autoclavă și se lasă în repaus la temperatura ambiantă 24 ore, după care se măsoară modificarea distanței dintre repere. Se raportează această nouă distanță la distanța inițială dintre repere și se exprimă în procente.

Bibliografie

1. *** Prospect Polysar Sarnia — Canada, 1959.
2. Borskova, M. P. și alții. Adaptarea butil-cauciucului în vulcanizate rezistente la căldură. În: Kauciuk i rezina nr. 9, sept. 1961, p. 53—56.
3. Swartz, A. G. și alții. Vulcanizarea cauciucului cu rășini sintetice. În: Kauciuk i rezina nr. 8, aug. 1960, p. 5—9.
4. Giller, A. Rășini fenolice ca agenți de vulcanizare. În: Kautschuk und Gummi nr. 7, iul. 1961, p. 201—207.
5. Patent britanic 727203, 1955.
6. Patent S.U.A. 2734039, 1956.
7. Patent britanic 738240, 1955.

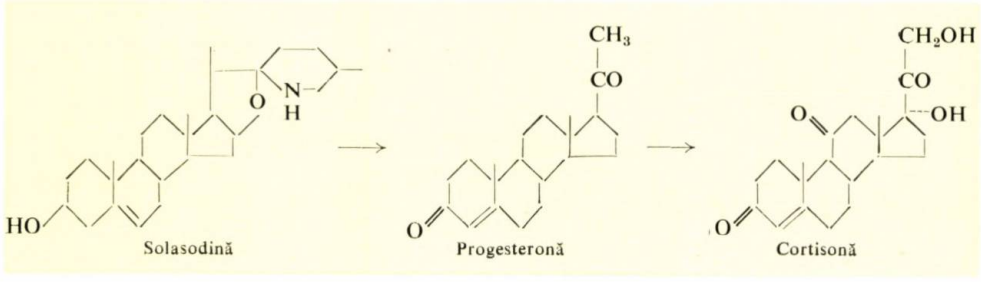
Solasodina — materie primă pentru steroizi

C. Bodea, V. Ciurdaru și D. Indrea

Dintre solanaceele care au dobîndit în ultimul timp însemnătate ca plante industriale, datorită conținutului lor în glicoalcaloizi steroidici, ai căror agliconi pot fi transformați în hormoni steroizi, *Solanum aviculare Forst* ocupă poziția cea mai importantă. Această plantă originară din Noua Zeelandă și Australia, unde crește ca plantă perenă, poate fi aclimatizată ca plantă anuală în regiunile cu climat temperat. Ea se cultivă în prezent în unele țări din Europa, în primul rînd în regiunile mai calde din U.R.S.S., unde a fost amănunțit studiată din punct de vedere agrotehnic și al valorificării ca materie primă pentru prepararea industrială a unor hormoni steroizi.

Solanum aviculare conține doi glicoalcaloizi steroidici, și anume solasonină, în cantitate mai mare, însoțită de cantități mici de solamarginǎ. Componentul glucidic al solasoninei îl constituie o triglucidă formată din resturi de *D*-galactoză, *D*-glucoză și *L*-ramnoză, iar partea glucidică a solamarginei este tot o triglucidă, formată dintr-un rest de *D*-glucoză și două resturi de *L*-ramnoză. Agliconul este în ambele cazuri solasodina.

Valoarea solasodinei ca materie primă în industria chimico-farmaceutică constă în posibilitatea de degradare a sistemului heterociclic de la $C_{16} - C_{17}$ și transformarea alcaloidului steroidic în hormoni steroizi cu excepțională valoare terapeutică, ca progesterona și cortisona:



Solasodina reprezintă, din acest punct de vedere, o materie primă mult mai economică decît acizii biliari, folosiți, de asemenea, în prepararea industrială a unor hormoni steroizi.

Ținînd seamă de necesitățile industriei noastre chimico-farmaceutice, în ceea ce privește materia primă pentru fabricarea hormonilor steroizi, s-a studiat în ultimii ani posibilitatea cultivării plantei *Solanum aviculare* în condițiile climatice din Transilvania, respectiv din Regiunea Cluj, cercetînd, de asemenea, conținutul în solasodină, și, prin aceasta, posibilitatea de valorificare industrială a plantei.

Din observațiile făcute în decurs de trei ani pe suprafețe restrînse de teren, situate la marginea orașului Cluj, rezultă că *Solanum aviculare* se poate cultiva în mod satisfăcător în condițiile climatice din această regiune. După răsădire, planta crește viguros, ajungînd, în lunile de toamnă, la o înălțime în jur de 2 m. Dacă nu cad brume timpurii, unele dintre fructe ajung la maturitate, culoarea lor schimbîndu-se de la verde la galben-portocaliu, iar dacă toamna este rece fructele nu ajung la maturitate. De aceea, în vederea obținerii de sămînță, planta ar trebui cultivată în regiunile sudice ale țării, așa cum se procedează și în Uniunea Sovietică.

În ceea ce privește extragerea și izolarea solasodinei din *Solanum aviculare* și alte solanacee, se cunosc mai multe metode care se bazează pe același principiu, deosebindu-se mai mult prin modul de extragere a glicoalcaloizilor. În general, după extragerea glicoalcaloizilor, aceștia se separă din soluție prin precipitare cu amoniac concentrat. Hidroliza glicoalcaloizilor se face cu acid clorhidric de diferite concentrații, cînd se

Tabela 1

CONȚINUTUL ÎN SOLASODINĂ AL DIFERITELOR PĂRȚI ALE PLANTEI

Partea plantei	Precipitatul brut de glicoalcaloizi, %	Clorhidratul purificat, %	Solasodina, %
Rădăcină	1,23	0,18	0,14
Tulpină lemnoasă	0,76	0,10	0,08
Frunze și lăstari tineri	9,50	1,17	1,05

formează clorhidratul solasodinei, din care se eliberează solasodina prin tratare cu o bază.

Autorii au extras materialul vegetal în diferite moduri, și anume: cu acid azotic 0,5% [1] și [2], cu metanol [3] și [4], cu acid acetic 2% [5] și cu acid acetic 5% [6] și [7].

Aceste metode au dus la rezultate puțin concordante, ceea ce dovedește că extragerea glicoalcaloizilor nu este în toate cazurile totală. Astfel, prin extragerea frunzelor și lăstarilor tineri cu soluția apoasă de HNO_3 0,5% s-au obținut 0,25% solasodină cu p.t. = 187°C (desc.), prin extragere cu metanol 0,75% solasodină cu p.t. = 190—192°C, iar prin extragere cu acid acetic apos 2%, rezultatul nu diferă de cel obținut cu metanol.

Aducînd anumite modificări metodelor experimentate a fost stabilit un procedeu aplicabil în laborator și în industrie, care permite extragerea practic totală a solasodinei. Se procedează după cum urmează: 100 g material vegetal (frunze și lăstari tineri), uscat la aer în loc ferit de soare și pulverizat, se extrage timp de patru ore cu 750 ml acid acetic 5%, pe baia de apă. Pentru înlăturarea drogului se filtrează și se spală pe filtru de 2—3 ori cu cîte puțin acid acetic 5% fierbinte. Din soluția acetică se precipită glicoalcaloizii la cald (60°C) prin adăugare de amoniac concentrat pînă la pH = 9. Se filtrează sau se centrifughează precipitatul și se usucă în vid. Se obțin 9,5 g precipitat brut de glicozizi. Precipitatul se pulverizează și se extrage de trei ori consecutiv, cu metanol (o oră și jumătate cu 60 ml, o oră cu încă 60 ml și o oră cu 50 ml). Extractele metanolice reunite se concentrează la presiune normală pînă la volum mic și se acidulează cu acid clorhidric, cînd se depune o substanță cristalină, de culoare verde. Se adaugă 30 ml metanol și 30 ml HCl 10n și se fierbe trei ore pe baia de apă, cînd are loc hidroliza glicozizilor. În timpul fierberii se depune clorhidratul solasodinei. Se păstrează peste noapte la o temperatură în jur de 0°C, apoi se filtrează, se spală precipitatul cu puțină apă și se usucă în etuvă la 105°C. Se obține 1,81 g clorhidrat brut. Acesta se purifică prin fierberea soluției metanolice acidulate cu puțin acid clorhidric, cu cărbune animal și prin precipitarea clorhidratului din soluția filtrată cu apă sau cu eter. Se obține astfel 1,17 g clorhidrat cu p.t. = 285—290°C (desc.), în cazul precipitării cu apă, și cu p.t. = 300—310°C (desc.), în cazul precipitării cu eter. Se tratează clorhidratul cu 75 ml amoniac concentrat și se ține o oră pe baia de apă la fierbere, pentru a pune în libertate solasodina. Aceasta se filtrează, se spală cu apă și se usucă la 105°C în etuvă. Rezultă 1,05 g solasodină cu p.t. = 186—188°C, iar după o recristalizare din metanol 80%, 0,91 g solasodină cu p.t. = 192°C.

Tabela 2

CONȚINUTUL ÎN SOLASODINĂ LA PRIMA ȘI A DOUA COASĂ

Data recoltării	Precipitatul brut de glicoalcaloizi, %	Clorhidratul purificat, %	Solasodina brută, %	Solasodina recristalizată, %
17.VII	9,43	1,12	1,03	0,89
20.VIII	9,61	1,20	1,06	0,91

Aplicînd acest mod de lucru s-a stabilit mai întîi conținutul în solasodină al diferitelor părți ale plantei. Rezultatele redate în tabela 1, care sînt în concordanță cu cele existente în literatura de specialitate, arată că organele cele mai bogate, exceptînd fructele verzi, sînt frunzele și lăstarii tineri, în tulpină și rădăcină cantitatea de solasodină fiind mult mai mică.

De aceea, pentru obținerea unei cantități cît mai mari de solasodină se recomandă în practică cosirea plantei de două sau trei ori pe an.

În experiențele autorilor din anul 1962, au fost obținute, în prima și a doua recoltă, rezultatele redate în tabela 2.

Concluzii

Se constată că *Solanum aviculare Forst* se poate cultiva ca plantă anuală în condiții bune în Transilvania (Regiunea Cluj), putînd constitui o materie primă pentru obținerea industrială a solasodinei. Planta poate fi recoltată în decursul unei perioade de vegetație, în condițiile unui an normal, de trei ori.

Se indică o metodă aplicabilă industrial de extragere practic totală a solasodinei din *Solanum aviculare*.

Conținutul mediu în solasodină brută al materialului vegetal uscat este de 1%, iar în solasodină recristalizată, de 0,9%.

Bibliografie

1. Tuzson, P. Doktorats-Disertation, Budapest, 1954.
2. Lenard, F. și Tuzson, P. În: C.A. 1960, 5011*h*.
3. Briggs, L. H. și colab. În: J. Chem. Soc., 1942, **1**, nr. 1—2.
4. Briggs, L. H. și Cambie, R. C. În: J. Chem. Soc., 1958, p. 1 419—1 425.
5. De Waal, H. L., de Neethling, L. P. și Perold, G. W. În: Chem. Zbl. **10**, 1962, p. 3 465.
6. Labenskii, A. S., Gerasimenko, I. I. și Utkin, L. M. În: Jurnal obșcei himii, **28**, 1958, p. 3 120—3 122.
7. Rushentseva, A. K. și Tubina, I. S. În: Med. prom. S.S.S.R., **13**, nr. 1, 1959, p. 40—44.

F. Popescu și T. Basarabescu

Studiul unor proprietăți ale produșilor neionogeni de tipul alchilfenoli, alchilcrezoli poliglicoleteri, acilpoliglicoleteri și rășini alchilfenolformaldehidice polioxietilate

Folosirea pe scară tot mai largă a produșilor tensioactivi neionogeni în domenii de activitate foarte diferite, ca: industria textilă, industria coloranților, industria agricolă, industria petrolului, flotație, cosmetică, construcție etc. impune tot mai mult o cunoaștere mai profundă și complexă a proprietăților lor, pentru a putea fi aplicați cu succes în domeniul respectiv [1, 2, 3, 4].

Într-o serie de lucrări anterioare [5, 6] s-a discutat sinteza unor agenți de suprafață neionogeni, din clasele alchilfenoli sau alchilcrezoli, poliglicoleteri, acilpoliglicoleteri și rășini alchilfenol- sau alchilcrezolformaldehidice polioxietilate, arătîndu-se de asemenea și unele dintre proprietățile lor, tensiunea superficială și interfacială etc.

În prezenta lucrare se expun rezultatele cercetărilor de laborator efectuate pentru studierea altor proprietăți ale produșilor sintetizați, și anume: stabilitatea spumei, a puterii de spumare și de udare și a densității în funcție de gradul de oxietilare.

Modul de lucru

Puterea de spumare, stabilitatea spumei și puterea de udare au fost determinate după metodele STAS [7]. Densitatea s-a determinat cu picnometrul de 50 ml.

Produșii tensioactivi neionogeni au fost dizolvați în apă cu o duritate de 8° germane, la temperatura camerei, lăsîndu-se în repaus la 25°C (termostat), timp de 24 de ore; apoi s-a lucrat după metodele menționate [7].

Puterea de spumare și stabilitatea spumei produșilor tensioactivi neionogeni s-au determinat pentru concentrațiile soluțiilor apoase de 0,4 și 0,2%.

Rezultatele obținute

Variația densității produșilor tensioactivi neionogeni studiați cu gradul de oxietilare este cuprinsă în limitele 1,100 și 1,1710; densitatea crește cu gradul lor de oxietilare, indiferent de partea hidrofobă a moleculei.

În diagramele din figurile 1—7 se prezintă variația puterii de spumare și stabilitatea spumei în funcție de gradul de oxietilare al produșilor neionogeni cercetați: *i*-octilfenol (OF), *i*-octilcrezol (OC), dodecilfenol (DF), dodecilcrezol (DC) polioxietilați, acizi naftenici tip II (AN II), acizi naftenici tip IV (AN IV) polioxietilați și rășinile *i*-octilfenolformaldehidică (ROFF), octilcrezolformaldehidică (ROCF), dodecilfenolformaldehidică (RDFF) și dodecilcrezolformaldehidică (RDCF) polioxietilate.

Puterea de spumare a tuturor produșilor neionogeni studiați crește inițial cu gradul de oxietilare, atingînd un maximum, apoi scade lent.

Produșii tensioactivi neionogeni din grupa *i*-octilfenoli polioxietilați prezintă o creștere a puterii de spumare în intervalul de oxietilare 4—20 moli de oxid de etilenă, pe mol de produs neionogen, atingînd maximul de spumare la gradul de oxietilare 20 (OF_{20}), de 24,5 cm în soluție de 0,4% și de 23 cm în soluție de 0,2% (fig. 1).

Dodecilfenolul polioxietilat prezintă o creștere a puterii de spumare în intervalul de oxietilare 8—15 moli de oxid de etilenă, pe mol de produs neionogen, atingînd maximul de spumare la gradul de oxietilare 15 (DF_{15}), de 27,5 cm în soluție de 0,4% și 25 cm în soluție de 0,2% (fig. 2).

i-octilcrezolul polioxietilat prezintă o creștere a puterii de spumare în intervalul de oxietilare 7—17 moli de oxid de etilenă, pe mol de produs neionogen, atingînd maximul de spumare la gradul de oxietilare 17 (OC_{17}), de 27,5 cm în soluție de 0,4% și 22,5 cm în soluție de 0,2% (fig. 3).

Dodecilcrezolul polioxietilat prezintă o creștere a puterii de spumare în intervalul de oxietilare 5—27 moli de oxid de etilenă, pe mol de produs neionogen, atingînd maximul de spumare la gradul de oxietilare 27 (DC_{27}), de 24,8 cm în soluție de 0,4% și 21,8 cm în soluție de 0,2% (fig. 4).

Produșii tensioactivi neionogeni din clasa acilpoliglicoleteri prezintă o creștere a puterii de spumare în intervalul de oxietilare 7—14 moli oxid de etilenă, pentru acizi naftenici tip II și 5—20 moli de oxid

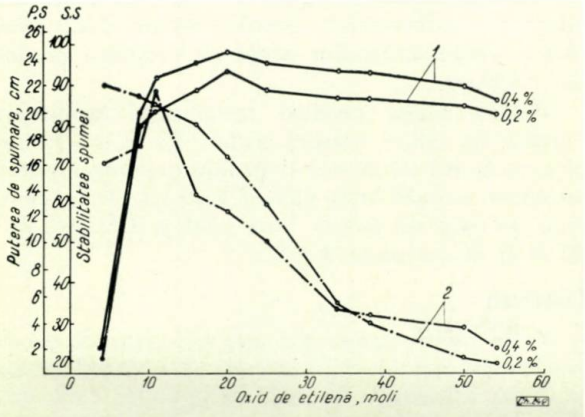


Fig. 1. Variaţia puterii de spumare şi stabilităţii spumei soluţiilor de 0,2 şi 0,4% de *i*-octilfenoli polioxietilaţi, în funcţie de gradul de oxietilare:

1 — puterea de spumare; *2* — stabilitatea spumei.

de etilenă, pentru acizi naftenici tip IV; maximul de spumare este atins de produşii neionogeni care conţin 14, respectiv 20 moli de oxid de etilenă în moleculă.

Maximul de spumare este de 17,7 cm în soluţie de 0,4% şi de 15 cm în soluţie de 0,2%, pentru acidul naftenic polioxietilat tip II (AN II—14), şi de 15,8 cm în soluţie de 0,4% şi de 13,0 cm în soluţie de 0,2%, pentru acidul naftenic tip IV polioxietilat (AN IV—20) (fig. 5 şi 6).

Agenţii de suprafaţă din clasa răşinilor alchilfenolformaldehidice, alchilcrezolformaldehidice, respectiv răşina *i*-octilfenolformaldehidică, *i*-octilcrezolformaldehidică, dodecilfenolformaldehidică şi dodecilcrezolformaldehidică polioxietilate prezintă o creştere a puterii de spumare în intervalul 50—75% oxid de etilenă pe molul de produs neionogen.

Dintre produşii din această clasă puterea de spumare maximă o prezintă răşinile care conţin circa 75% oxid de etilenă.

Puterea de spumare maximă a produşilor menţionaţi, în soluţie de 0,2%, este de 22,5, 19,0, 24,4 şi 19,5 cm.

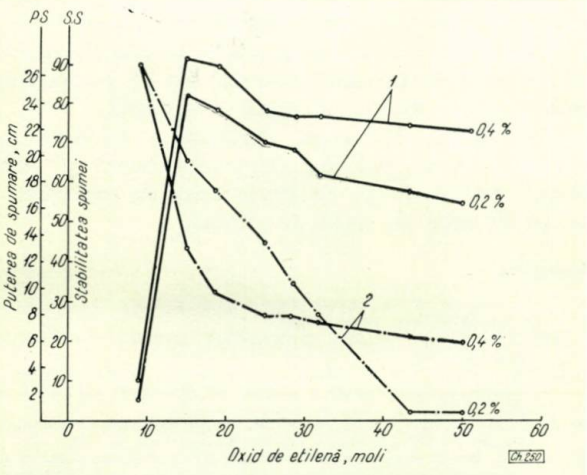


Fig. 2. Variaţia puterii de spumare şi stabilităţii spumei soluţiilor de 0,2 şi 0,4% de dodecilfenoli polioxietilaţi, în funcţie de gradul de oxietilare:

1 — puterea de spumare; *2* — stabilitatea spumei.

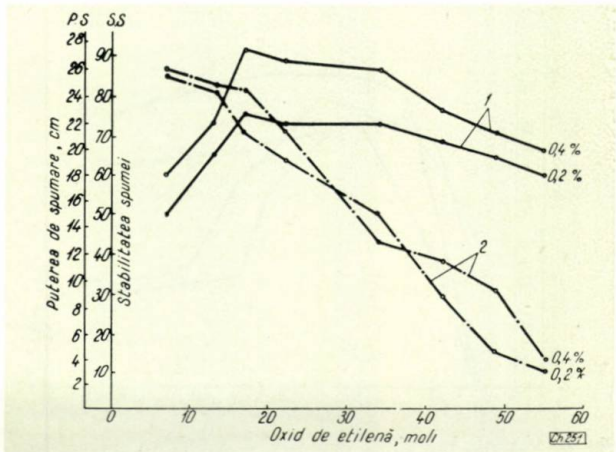


Fig. 3. Variaţia puterii de spumare şi stabilităţii spumei soluţiilor de 0,2 şi 0,4% de *i*-octilcrezoli polioxietilaţi, în funcţie de gradul de oxietilare:

1 — puterea de spumare; *2* — stabilitatea spumei.

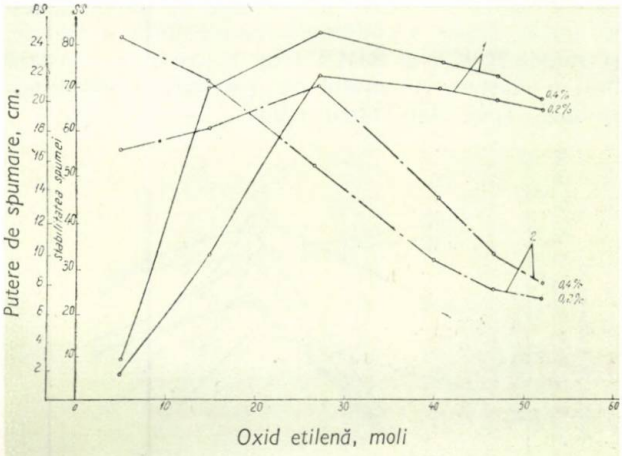


Fig. 4. Variaţia puterii de spumare şi stabilităţii spumei soluţiilor de 0,2 şi 0,4% de dodecilcrezoli polioxietilaţi, în funcţie de gradul de oxietilare:

1 — puterea de spumare; *2* — stabilitatea spumei.

Din diagramele din figurile 1—7 rezultă că stabilitatea spumei pentru toţi produşii neionogeni studiaţi scade cu creşterea gradului de oxietilare, excepţie

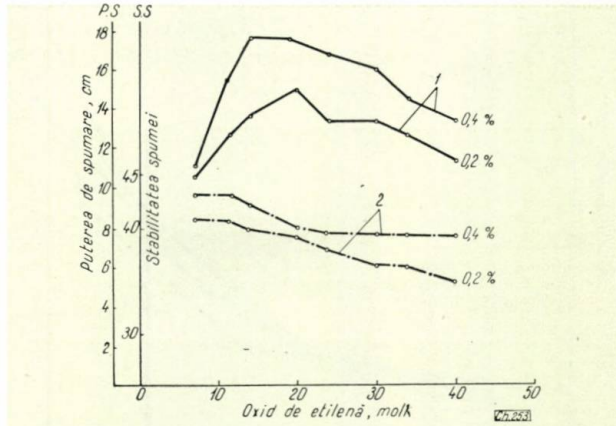


Fig. 5. Variaţia puterii de spumare şi stabilităţii spumei soluţiilor de 0,2 şi 0,4% de acilpoliglicoleteri AN II, în funcţie de gradul de oxietilare:

1 — puterea de spumare; *2* — stabilitatea spumei.

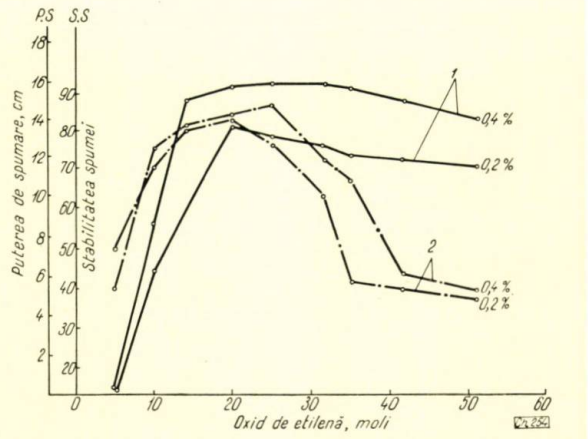


Fig. 6. Variația puterii de spumare și stabilității spumei soluțiilor de 0,2 și 0,4% de acilpoliglicoleteri AN IV, în funcție de gradul de oxietilare:
1 — puterea de spumare; *2* — stabilitatea spumei.

făcînd acizii naftenici tip IV (fig. 6) polioxietilați și unele rășini alchilfenolformaldehidice oxietilate, și anume ROCF și RDCF (fig. 7), unde se constată întîi o creștere cu gradul de oxietilare a stabilității spumei, apoi stabilitatea scade.

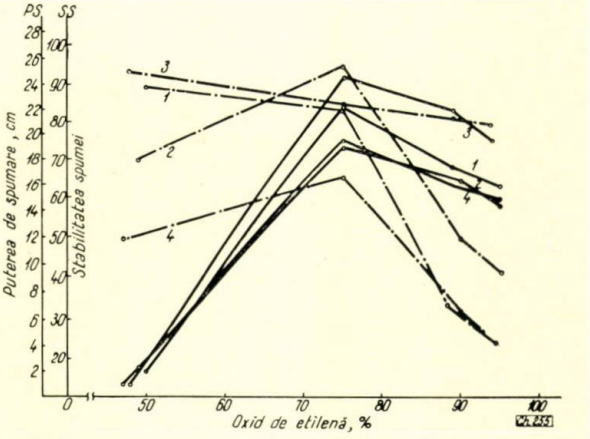


Fig. 7. Variația puterii de spumare și stabilității spumei soluției de 0,2% de rășini, în funcție de gradul de oxietilare:
— puterea de spumare; — · — · — · stabilitatea spumei; *1* — ROFF; *2* — ROCF; *3* — RDFF; *4* — RDCF.

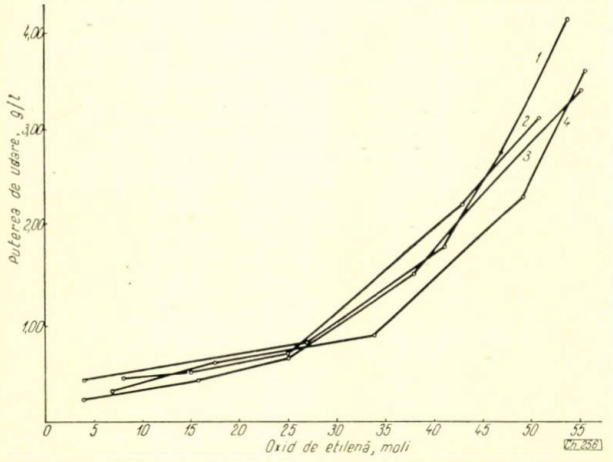


Fig. 8. Puterea de udare în funcție de gradul de oxietilare:
1 — DC; *2* — DF; *3* — OF; *4* — OC.

Din diagrama din figura 8 rezultă că puterea de udare a *i*-octilfenolilor, *i*-octilcrezolilor, dodecilfenolilor și dodecilcrezolilor scade cu creșterea gradului de oxietilare.

Pentru acești produși tensioactivi neionogeni, puterea de udare variază astfel: de la 4—29 moli de oxid de etilenă în mol de produs neionogen puterea de udare variază între 0,28 și 1,00 g/l, de la 29—50 moli de oxid de etilenă între 1,00 și 3,25 g/l, de la 50 moli în sus peste 4 g/l.

Concluzii

1. În fiecare grupă din cele trei clase de produși tensioactivi neionogeni cercetate se constată produși de mare eficacitate în ceea ce privește capacitatea de spumare, stabilitatea spumei și umectarea, permițînd, după condițiile specifice ale procesului tehnologic, să fie folosiți în diverse ramuri ale economiei.

2. Puterea de spumare maximă a produșilor din clasa alchilfenolilor și alchilcrezolilor o prezintă produșii din seria *i*-octilcrezolului (OC_{17}—OC_{34}).

Variația acestui parametru duce la următorul șir natural, în ordinea crescîndă a puterii de spumare:

$$DC < OF < DF < OC.$$

3. În clasa acizilor naftenici, puterea de spumare maximă o prezintă produșii neionogeni, proveniți prin oxietilarea acizilor naftenici tip II.

4. În clasa rășinilor alchilfenol- și alchilcrezolformaldehidice polioxietilate, puterea de spumare maximă o prezintă produșii din grupa dodecilfenol și *i*-octilfenolformaldehidice.

Variația acestui parametru duce la următorul șir natural, în ordinea crescîndă a puterii de spumare:

$$ROCF < RDCF < ROFF < RDFF.$$

5. Gradul de oxietilare cel mai potrivit pentru a forma spumanți eficienți este cuprins între 14 și 20 moli de oxid de etilenă, excepție făcînd dodecilfenolul, unde este nevoie de un grad de oxietilare mai mare, și anume 27 moli oxid de etilenă.

În cazul rășinilor alchilfenol și alchilcrezol polioxietilate, puterea de spumare maximă o prezintă produșii cu circa 75% oxid de etilenă.

6. Stabilitatea maximă a spumei o prezintă în general produșii cu grad mic de oxietilare.

Dintre clasele studiate, produșii tensioactivi neionogeni din clasa acizilor naftenici tip II polioxietilați prezintă stabilitatea maximă a spumei.

7. Puterea de udare maximă o prezintă toți produșii neionogeni din clasa alchilfenoli și alchilcrezoli polioxietilați, cu grade mici de oxietilare de la 4—29 moli de oxid de etilenă.

Bibliografie

1. Johnson, E. C. Surfactant slugs in water floading. În: Oil and Gas J. **58**, nr. 5, mai 1960, p. 220.
2. Amian, V. A. Mărirea productivității sondelor. Gostoptehizdat, Moscova, 1961.
3. Gaius, C. W. Jr. și Magner, J. H. Cum se folosesc agenții de spumare în forajul cu aer și cu gaze. În: World Oil **152**, nr. 2, febr. 1961, p. 59.
4. Murray, S. A. și Eckel, E. Y. Agenți de spumare și forajul cu spumă. În: Oil and Gas J. **59**, nr. 8, aug. 1961, p. 125.
5. Voicu, O. și Popescu, F. Contribuții la obținerea unor produși neionogeni cu activitate de suprafață din clasa eterilor poliglicolici ai alchilfenolilor și alchilcrezolilor. În: Rev. Chim. **11**, nr. 10, oct. 1960, p. 599.
6. Voicu, O., Popescu, F. și Basarabescu, T. În: Rev. Chim. **13**, nr. 3, mart. 1962, p. 146.
7. *** STAS 5774—58 și STAS 6097—59.

Lucrarea a fost executată în cadrul ICFE—Cîmpina

CONTRIBUȚII LA STUDIUL REFRACTOMETRIC AL COMBINAȚIILOR COMPLEXE

H. Bednar

Metoda refractometrică face parte dintre metodele optice de analiză fizico-chimică și se poate aplica în principiu în două variante:

a) Metode directe, cînd se urmărește fie variația indicelui de refracție, fie a refracției specifice, funcție de concentrație (compoziția amestecului).

b) Metode indirecte, cînd se consideră fie refracția specifică, fie chiar indicele de refracție drept o mărime aditivă și se determină din abaterile de la aditivitate eventualele combinații chimice formate.

Lucrarea de față se referă numai la metodele indirecte.

În literatura de specialitate sînt descrise mai multe metode de lucru, care se aseamănă prin efectuarea unor serii de amestecuri, dar diferă prin mărimile fundamentale alese și modul de calcul al valorilor aditive (teoretice).

Metoda lui G. Spacu și E. Popper [1, 2] se bazează pe exprimarea concentrațiilor soluțiilor în procente de masă. Autorii prepară prin cîntărire soluții de diferite concentrații (exprimate în %) și determină pentru fiecare soluție atît indicele de refracție cît și densitatea. Se reprezintă grafic la scară mare (0.010—20 cm) pentru fiecare sistem (sare A—H_2O) variația indicelui de refracție cu concentrația. Bazîndu-se apoi pe principiul variațiilor continue al lui Job [3] se prepară amestecuri continue a două soluții de săruri diferite și se determină indicele de refracție experimental pentru fiecare amestec și se calculează [1] concentrațiile procentuale teoretice pentru fiecare component din amestec.

Cu ajutorul acestor concentrații procentuale P_1 și P_2 se determină, prin interpolare grafică, valorile teoretice ale indicelui de refracție n_{t_1} și n_{t_2} și, admițînd aditivitatea acestor mărimi, se calculează după relația: $n_t = (n_{t_1} + n_{t_2}) - n_{H_2O}$ valoarea teoretică n_t a indicelui de refracție pentru amestecul dat.

Făcînd diferența între valorile teoretice și cele experimentale rezultă:

$$\Delta n(q) = n_t - n_{ex}$$

abaterile de la aditivitate ale indicelui de refracție. Se reprezintă grafic Δn/compoziție.

În altă lucrare [4] autorii citați se bazează pe abaterea de la aditivitate a refracției specifice, calculată după regula amestecului:

$$\gamma_t = \frac{P_1\gamma_1 + P_2\gamma_2}{P_1 + P_2} \quad \text{și} \quad \Delta\gamma = \gamma_t - \gamma_{ex}.$$

Mai tîrziu, autorii citați în colaborare cu I. G. Murgulescu [5] elaborează o nouă metodă de calcul pentru valorile teoretice ale indicelui de refracție, considerînd indicele de refracție n al unui amestec binar de doi electroliți ca o funcție a concentrației $f(C_1, C_2)$ și efectuînd o dezvoltare în serie după Mc Laurin; ei obțin două dezvoltări de forma $n = n_0 + CA + C^2B$, în care A și B fiind constante, se ajunge în final la următoarea expresie:

$$n_t = \frac{xn_1 \cdot d_1 + yn_2 \cdot d_2}{xd_1 + yd_2} - \frac{xyd_1d_2}{(xd_1 - yd_2)^2}[B_1C_1^2 + B_2C_2^2 - (B_1 + B_2)C_1C_2]$$

în care primul membru reprezintă obișnuita regulă a amestecului, iar al doilea membru ține seamă de stînjenirile electrostatice dintre ionii din soluție.

În anul 1950 N. F. Ermolenko și S. I. Levitman [6] elaborează o altă metodă, considerînd amestecul soluțiilor a două săruri drept un sistem ternar: sare A, sare B și apă; ei exprimă concentrațiile în fracții molare % și lucrează cu soluții de aceeași concentrație. Reprezentînd grafic în forma triunghiului lui Gibbs, o secțiune paralelă cu AB reprezintă amestecurile soluțiilor $A - H_2O$ și $B - H_2O$ la concentrație constantă. Mărimile aditive (teoretice) ale

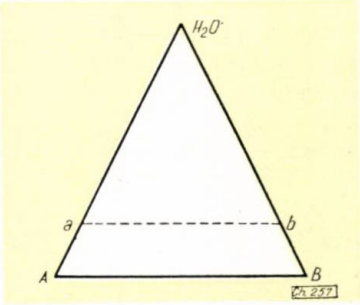


Fig. 1.

indicelui de refracție se calculează după obișnuita regulă a amestecului:

$$n_t = \frac{an_1 + bn_2}{a - b}$$

în care:

a și b sînt masele soluțiilor inițiale din amestec;

n_1 și n_2 — indicii de refracție ai soluțiilor inițiale.

Se reprezintă grafic Δn în funcție de raportul dintre componenții A și B.

Într-un studiu mai larg [8, 9, 10] asupra aplicării metodei refractometrice în chimie, B. V. Ioffe arată că s-au folosit trei moduri de exprimare a concentrației soluțiilor în procente de masă, în procente sau fracții molare și în procente sau fracțiuni de volum. B. V. Ioffe utilizează fracțiuni de volum, spre deosebire de G. Spacu și colaboratorii [1, 2, 4, 5], care utilizează procente de masă, și de N. F. Ermolenko și colaboratorii [6, 7], care utilizează fracții molare.

B. V. Ioffe arată în continuare, pe baza unui material experimental bogat, că numai în cazul folosirii fracțiunilor de volum s-ar putea considera aditivitatea indicelui de refracție pentru sisteme lichide. El motivează această afirmație prin faptul că, în cazul amestecurilor binare organice (în serii omologe), care pot fi considerate drept sisteme cvasi-ideale, numai în cazul reprezentării compoziției în fracțiuni de volum indicele de refracție al sistemului se compune aproximativ aditiv din indicii componenților, și $\Delta n(V)$ este practic egal cu zero.

În cazul utilizării reprezentărilor compoziției în procente sau fracții molare se obțin abateri considerabile de la aditivitate pentru $\Delta n(P)$ și $\Delta n(N)$ chiar pentru sisteme ideale pentru care $\Delta n(V)$ este egal cu zero.

Cele trei relații s-ar prezenta astfel:

$$n(V)_t = n_1V_1 + n_2V_2; \quad n(P)_t = n_1P_1 + n_2P_2;$$
$$n(N)_t = n_1N_1 + n_2N_2,$$

în care:

V este fracțiunea de volum;

P — procente de masă;

N — fracția molară.

Pornind de la faptul cunoscut că pentru sistemele lichide refracția specifică calculată după Gladstone-Dale $\gamma = \frac{n-1}{d}$ dă rezultate mai bune decît celelalte formule, autorul a încercat să dea o fundamentare teoretică utilizării fracțiunilor de volum:

$$\frac{n-1}{d} = \frac{n_1-1}{d_1}P_1 + \frac{n_2-1}{d_2}P_2$$

de unde:

$$n = n_1\frac{d}{d_1}P_1 + n_2\frac{d}{d_2}P_2 + 1 - \frac{d}{d_1}P_1 - \frac{d}{d_2}P_2.$$

Deoarece în sisteme ideale componenții se amestecă fără variație de volum, se poate scrie:

$$\frac{d}{d_1}P_1 = V_1 \quad \text{și} \quad \frac{d}{d_2}P_2 = V_2,$$

precum și:

$$V_1 + V_2 = 1;$$

de aici rezultă:

$$n_t = n_1V_1 + n_2V_2.$$

În continuare, autorul arată că între $\Delta n(P)$, $\Delta n(N)$ și $\Delta n(V)$ există următoarea relație matematică riguroasă:

$$\Delta n(N) = \Delta n(V) + (n_1 - n_2)(V_1 - N_1)$$

și:

$$\Delta n(P) = \Delta n(V) + (n_1 - n_2)(V_1 - P_1).$$

Din aceste relații se vede că pentru cazul $n_1 \neq n_2$, respectiv $V_1 \neq N_1$ sau $V_1 \neq P_1$, adică dacă componenții au indici și densități diferite, $\Delta n(N)$ și $\Delta n(P)$ vor fi diferite de zero, chiar și în sistemele ideale pentru care $\Delta n(V) = 0$. Pe de altă parte, $\Delta n(N)$ și $\Delta n(P)$ pot fi foarte mici sau chiar egale cu zero pentru sisteme în care $\Delta n(V)$ este mare, însă se compensează datorită membrului II $[(n_1 - n_2)(V_1 - N_1)$, respectiv $(n_1 - n_2)(V_1 - P_1)]$, avînd semnul opus. Diferențiind ecuațiile în raport cu concentrația N_1 sau P_1 se obține:

$$\frac{\partial \Delta n(N)}{\partial N_1} = \frac{\partial \Delta n(V)}{\partial N_1} + (n_1 - n_2)\left(\frac{\partial V_1}{\partial N_1} - 1\right)$$

$$\frac{\partial \Delta n(P)}{\partial P_1} = \frac{\partial \Delta n(V)}{\partial P_1} + (n_1 - n_2)\left(\frac{\partial V_1}{\partial P_1} - 1\right).$$

Din aceste ecuații se vede că derivatele $\frac{\partial \Delta n(N)}{\partial N_1}$, $\frac{\partial \Delta n(P)}{\partial P_1}$, $\frac{\partial \Delta n(V)}{\partial N_1}$ și $\frac{\partial \Delta n(V)}{\partial P_1}$ tind spre zero numai în cazul în care sînt îndeplinite condițiile $n_1 = n_2$ sau $\frac{\partial V_1}{\partial N_1} = 1$, respectiv $\frac{\partial V_1}{\partial P_1} = 1$.

B. V. Ioffe urmărește în continuare refractometric sistemul: $CdCl_2$: KCl, studiat și de G. Spacu și colaboratorii [1, 4, 5] cît și de N. F. Ermolenko și colaboratorii [7], și arată că pe cale refractometrică se poate pune în evidență doar formarea unei singure combinații de ordin superior, și anume: $1CdCl_2 : 2KCl$, adică $CdCl_4K_2$, spre deosebire de ceilalți autori, care au găsit cîte trei combinații, și anume: $CdCl_2$: KCl = 1:1, 1:2 și 1:3 (G. Spacu și colaboratorii), respectiv 1:1, 2:3 și 1:2 (N. F. Ermolenko și colaboratorii).

Partea experimentală

Într-un prim studiu refractometric, consacrat echilibrului dintre metalele trivalente și oxiacizii organici [11] autorul a utilizat atît modul de lucru preconizat de G. Spacu și colaboratorii [1, 4] cît și cel recomandat de N. F. Ermolenko și colaboratorii [6]. Avînd în vedere, însă, faptul că ambele metode de lucru amintite sînt relativ greoaie, mai ales în ceea ce privește calcularea rezultatelor, și că au și insuficiențele arătate de B. V. Ioffe (loc citat) s-a elaborat un mod de lucru simplificat, care ar putea fi privit ca un caz particular al metodei de lucru propuse de B. V. Ioffe.

În urma unei sugestii (I. C ă d a r i u de la Catedra de chimie fizică a Universității Babeș-Bolyai din Cluj) și pornind de la încercările efectuate pentru prima dată de colectivul acestei catedre de a lucra cu sisteme la proprietatea fizico-chimică constantă (amestecuri cu aceeași conductibilitate, pH etc.) s-a considerat că ar trebui să se îndeplinească condițiile de aditivitate, utilizînd reprezentarea în funcție de fracțiuni de volum, eliminînd totodată toate calculele numerice lucrînd cu soluții izorefractibile.

În acest caz rezultă $n_1 = n_2 = n_{\text{mediu}}$, iar relația pentru calcularea lui $n(V)_t$ se reduce la următoarea expresie:

$$n(V)_t = n_1 V_1 + n_2 V_2 = n_{\text{mediu}} (V_1 + V_2).$$

Deoarece pentru soluții relativ diluate se poate considera în primă aproximație că se comportă ca sisteme ideale rezultă:

$$V_1 + V_2 = 1$$

încît:

$$n(V)_t = n_{\text{mediu}} = \text{constant}.$$

În consecință, indicele teoretic este o valoare constantă pentru toate amestecurile, și dacă se reprezintă grafic $n(V)_t$ se obține o dreaptă paralelă cu abscisa.

Valoarea abaterii de la aditivitate $\Delta n(V)$ se obține făcînd diferența între valoarea constantă $n(V)_t$ și diferitele valori ale lui n_{exp}.

Trebuie remarcat faptul că pentru acest caz particular sînt valabile și condițiile:

$$\Delta n(N) = \Delta n(P) = \Delta n(V),$$

deoarece se vede din expresiile date de B. V. I o f f e că membrul II se anulează în ambele cazuri:

$$\Delta n(N) = \Delta n(V) + (n_1 - n_2)(V_1 - N_1);$$
$$\Delta n(P) = \Delta n(V) + (n_1 - n_2)(V_1 - P_1).$$

O altă consecință foarte importantă care rezultă din anularea membrului II este și faptul că în principiu nici nu este necesară determinarea densităților celor două soluții și nici ale amestecurilor, ci se poate calcula în modul obișnuit de exprimare a concentrațiilor în chimie, în moli/l.

Modul de lucru este următorul: se determină indicii de refracție n_1, n_2 ai celor două soluții (1 și 2). Presupunînd acum că $n_1 < n_2$, se află prin încercări raportul de diluție a soluției 2, pentru care $n_1 = n_2$. Se prepară o cantitate mai mare din soluția 2 și se studiază sistemul după metoda amestecurilor continue, determinînd valorile n_{exp} pentru diferitele amestecuri. Deoarece variațiile lui n_{exp} de la un amestec la altul sînt relativ neînsemnate, toate măsurătorile se pot executa sub formă de măsurători de diferență, folosind șurubul micrometric, ceea ce permite utilizarea la maximum a sensibilității aparatului, în cazul refracto-

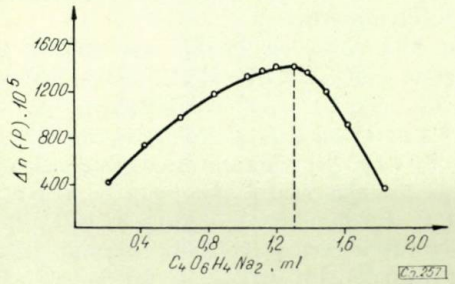


Fig. 2.

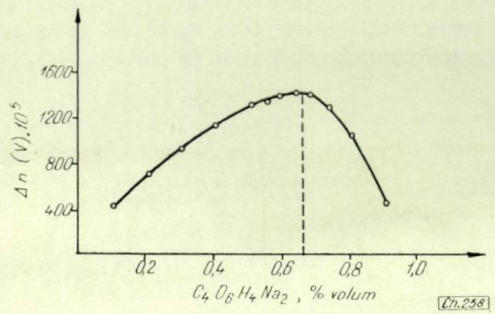


Fig. 3.

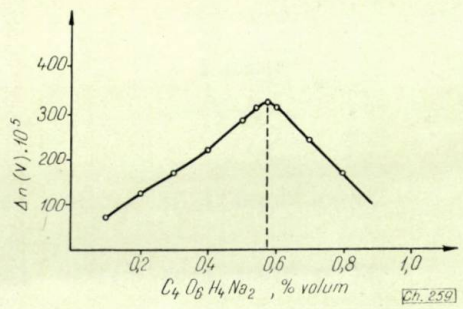


Fig. 4.

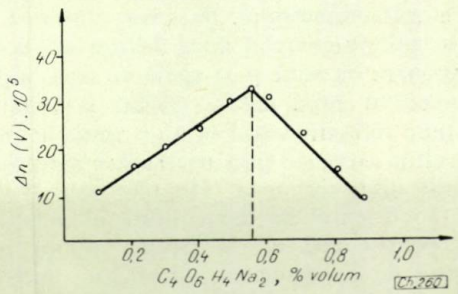


Fig. 5.

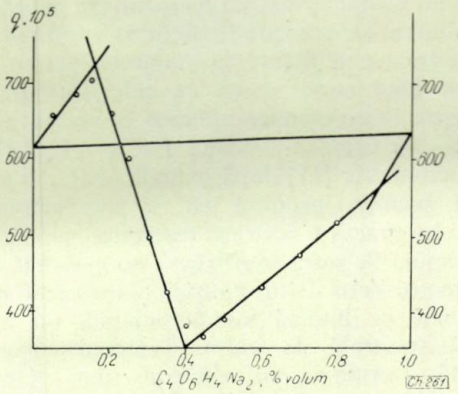


Fig. 6.

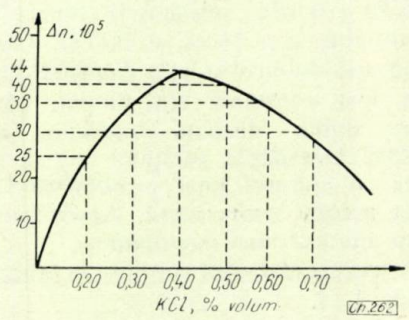


Fig. 7.

Tabela 1

Soluțiile inițiale	Concentrația		n_D^{20}	d_4^{20}
	%	moli/l		
$C_4O_6H_4Na_2$	29,104	1,814	1,38390	1,22240
$FeCl_3$	24,23	1,831	1,40737	1,22620

Tabela 2

Soluțiile inițiale	Concentrația, moli/l	n_D^{20}
$C_4O_6H_4Na_2$	0,750	1,35572
$FeCl_3$	0,507	1,35571
$C_4O_6H_4Na_2$	0,075	1,33576
$FeCl_3$	0,050	1,33575

metrului Pulfrich aproximativ $\pm 1 \cdot 10^{-5}$ unități din valoarea lui n, respectiv $\Delta n(V)$.

Măsurătorile de diferență cu ajutorul șurubului micrometric se pot executa fie folosind cuva interferometrică a refractometrului, fie cuva obișnuită, cînd aceasta se golește complet după fiecare măsurătoare prin tamponare cu vată și se spală cu apă, alcool și eter, tamponînd după fiecare spălare și avînd grijă ca între timp refractometrul să nu-și schimbe poziția. În acest ultim caz este însă necesară o termostatare cu ajutorul unui termostat Höppler sau Wobbser, deoarece coeficientul de temperatură al indicelui de refracție pentru apă cît și pentru soluții apoase diluate este de aproximativ $\pm 8-9.10^{-5}$ unități din valoarea lui n pentru variația temperaturii cu un grad.

Rezultatele experimentale obținute confirmă întru totul presupunerea făcută la stabilirea acestui mod de lucru, fiind concordante cu cele obținute prin alte metode fizico-chimice aplicate la același sistem.

Astfel, s-a urmărit sistemul $FeCl_3 - C_4O_6H_4Na_2$, atît refractometric [11] după metoda lui G. S p a c u și după metoda propusă cît și conductometric, obținînd în practică aceleași rezultate.

Determinările refractometrice s-au executat cu un refractometru Zeiss de tip Pulfrich (construcție nouă). Drept sursă de lumină monocromatică s-a utilizat o lampă spectrală de sodiu. Temperatura a fost menținută constantă cu ajutorul unui termostat Höppler la $20 \pm 0{,}02°C$, substanțele chimice utilizate au fost substanțe p.a. Merk și B.D.H. Dizolvarea s-a făcut în apă dublu distilată. Corecția aparatului Pulfrich a fost constantă tot timpul, găsindu-se pentru apa dublu distilată totdeauna valoarea $n_D^{20} = 1{,}33298$. Densitățile soluțiilor inițiale au fost determinate cu ajutorul unui picnometru Ostwald-Sprengel la aceeași temperatură. Amestecurile s-au preparat cu ajutorul unei microbiurete.

Datele experimentale sînt cuprinse în tabelele 1—5 și în figurile 2—7.

Curba abaterilor de la aditivitate $\Delta n(P)$ indică un maximum în vecinătatea raportului molar $5:3 = 1{,}67$ ($C_4O_6H_4Na_2 : FeCl_3$), pe cînd pe curba abaterilor de la aditivitate $\Delta n(V)$ (după recalculare prin metoda dată de B. V. I o f f e) maximul apare la un raport molar diferit, și anume la $2:1 = 2$ ($C_4O_6H_4Na_2 : FeCl_3$).

În figurile 4 și 5 sînt indicate valorile corespunzătoare ale lui $\Delta n(V)$ în funcție de procentele de volum. Maximele sînt situate amîndouă în preajma raportului molar 2:1 ($C_4O_6H_4Na_2$) : ($FeCl_3$) dintre componenți.

În ceea ce privește măsurătorile conductometrice, ele au fost executate cu ajutorul unui triodometru RFT, TG-4 și folosind un ultratermostat Höppler pentru menținerea constantă a temperaturii. S-a lucrat după metoda instituită de T. G o i n a și I. C ă d a r i u [12], cu soluții izoconductibile, aplicînd metoda amestecurilor continue a lui P. J o b (loc citat). Rezultatele sînt redate în figura 6.

După cum se vede din figura 6, pe curba abaterilor de la aditivitate a conductibilității specifice la adaos de $C_4O_6H_4Na_2$ la o soluție de $FeCl_3$ se înregistrează o creștere de conductibilitate considerabilă, maximul fiind situat în apropierea raportului molar 1:1 dintre componenți.

Pe măsură ce crește proporția de tartrat neutru, conductibilitatea sistemului scade și trece printr-un minim foarte ascuțit, situat în preajma raportului 2:1 ($C_4O_6H_4Na_2 : FeCl_3$) dintre componenți, identic cu raportul molar la care s-au situat maximele de pe curbele refractometrice.

Într-o altă serie de lucrări s-a studiat același sistem salin: $CdCl_2$—KCl—H_2O, care a fost studiat atît de G. S p a c u și colaboratorii [1, 4, 5], N. F. E r m o l e n k o și colaboratorii [7] cît și de B. V. I o f f e [9]. Concentrația soluției de clorură de potasiu s-a ales foarte apropiată de cea utilizată atît de N. F. E r m o l e n k o cît și de B. V. I o f f e.

Concentrațiile cît și celelalte mărimi fizice ale soluțiilor inițiale sînt redate în tabela 4.

Rezultatele sînt redate în tabela 5.

După cum se vede din tabela 5 și din figura 7, care reprezintă curba abaterilor de la aditivitate $\Delta n(V)$, apare un singur maxim pe curbă, corespunzător

Tabela 3

Soluțiile inițiale	Concentrația, moli/l	Rezistența, ohmi	Conductibilitatea, $ohmi^{-1}$
$C_4O_6H_4Na_2$	0,15	160	625.10^{-5}
$FeCl_3$	0,05	162	617.10^{-5}

Tabela 4

Sarea	M	Concentrația		d_4^{20}	n_D^{20}
		m/l	%		
KCl	74,553	2,380	16,02	1,10450	1,35485
$CdCl_2$	183,324	0,802	13,08	1,12280	1,35485

Noutăţi tehnico ştiinţifice

La sfîrşitul anului 1962 a fost pusă în funcţiune o instalaţie modernă pentru fabricarea metil- şi etilaminelor cu o capacitate de producţie de 10—15 000 t/an, în funcţie de sortimentul produs. În cazul fabricării metilaminelor, procedeul pentru obţinerea acestora constă în introducerea continuă a alcoolului metilic, a amoniacului şi a mono- şi dimetilaminei recirculate de la secţia de distilare într-un vaporizator. Gazele rezultate sînt apoi încălzite într-un supraîncălzitor şi aduse la temperatura de reacţie prescrisă într-un schimbător de căldură, unde sînt încălzite în contracurent cu gazele rezultate din convertizorul în care are loc reacţia. Din schimbător, gazele de reacţie sînt introduse în convertizor, în care reacţia de formare a celor trei amine (metilamina, dimetilamina şi trimetilamina) are loc în prezenţă de catalizatori. După ce sînt răcite prin schimbătoarele de căldură menţionate, gazele rezultate din reacţie sînt introduse într-o coloană de separare a amoniacului nereacţionat, care se reintroduce în circuit, iar aminele formate sînt introduse într-o a doua coloană unde, cu ajutorul apei, se separă trimetilamina de celelalte două amine.

Masa de reacţie conţinînd metilamină, dimetilamină şi apă este introdusă într-o coloană de deshidratare şi apoi într-o coloană de separare, din care dimetilamina se separă pe la partea inferioară, iar monometilamina pe la partea superioară. În funcţie de necesităţile de consum ale fiecărei amine în parte, acestea sînt reintroduse parţial în circuitul iniţial, pentru a spori cantităţile de di- sau trimetilamină.

Întrucît în ultimul timp cerinţele pentru trimetilamină au început să scadă, şi dimetilamina este din ce în ce mai solicitată, iar monometilamina capătă o importanţă din ce în ce mai mare, în instalaţia descrisă s-a utilizat un nou catalizator, care duce la formarea de cantităţi mai mari de dimetilamină în comparaţie cu catalizatorii folosiţi pînă în prezent. În cadrul aceleiaşi uzine s-a realizat şi o prelucrare directă a dimetilaminei la dimetilformamidă, prin condensarea acesteia cu formiat de metil. Alcoolul metilic ce rezultă o dată cu dimetilformamida este distilat şi folosit în instalaţie pentru fabricarea aminelor. Dimetilformamida obţinută este distilată şi purificată. Depozitarea ei se face în rezervoare din oţel inoxidabil sau din aluminiu.

Întrucît metilaminele au un miros foarte dezagreabil, la construirea acestei instalaţii s-au luat măsuri speciale de protecţie care să evite în orice situaţie răspîndirea aminelor în atmosfera zonei de lucru. În acest scop toate supapele şi membranele de siguranţă nu sînt dispuse în contact direct cu atmosfera, ci montate în interiorul unui dispozitiv central de absorbţie, prevăzut cu o coloană în care un curent de apă spală în mod continuu gazele care s-ar degaja, pentru a nu se elimina în atmosferă amine sau amoniac.

Capacităţile de producţie a metilaminelor au crescut sensibil în ultimii ani pe plan mondial datorită utilizărilor multiple pe care aceste produse le prezintă. Monometilamina este utilizată în cantităţi din ce în ce mai mari la fabricarea agenţilor activi de suprafaţă, în industria insecticidelor, ierbicidelor, fotografică şi a medicamentelor.

Dimetilamina este folosită la fabricarea dimetilacetamidei şi dimetilformamidei, folosite, la rîndul lor, ca solvenţi în industria fibrelor acrilice. Dimetilamina este folosită de asemenea în cantităţi mari în industria fungicidelor, ierbicidelor şi insecticidelor, a medicamentelor, precum şi în cea a acceleratorilor pentru cauciuc. Trimetilamina este folosită în cantităţi foarte mari la fabricarea colinei pentru uz zooveterinar, în industria ierbicidelor şi în industria fibrelor sintetice şi a materialelor plastice. Pe plan mondial producţia anului 1963 de metilamine, exprimată în azot, va depăşi 100 000 t, cu tendinţe de creştere în anii următori.

★

Pentru obţinerea unui acid azotic de 98% sau mai concentrat din acidul azotic de 68% se foloseau procedee de distilare extractivă utilizînd acid sulfuric concentrat sau azotat de magneziu. În prezent se află în curs de experimentare un procedeu nou de concentrare a acidului azotic, care constă din tratarea acestuia sub agitare la presiuni şi temperaturi moderate cu peroxid de azot lichid în exces şi cu aer.

Dacă se pleacă de la un acid de 68%, pînă la obţinerea concentraţiei de 87% reacţia este condusă la temperaturi variind între 20 şi 45°C. După atingerea acestei concentraţii, temperatura de lucru se ridică între 50 şi 70°C. Cantitatea de peroxid de azot lichid introdusă este de circa 30 de ori mai mare decît cea necesară combinării cu cantitatea de apă existentă în acid. Presiunea de lucru este de 8—12 at.

★

Pe baza unor cercetări iniţiate acum patru ani, în cursul anului trecut a fost pusă în funcţiune o instalaţie semiindustrială pentru obţinerea de proteine şi de vitamine din petrol cu ajutorul microorganismelor. Această nouă cale de valorificare a produselor petroliere deschide perspective deosebite industriei petrolului. Cercetătorii speră ca proteinele obţinute, precum şi vitaminele rezultate o dată cu acestea să fie valorificate nu numai în hrana animalelor ci şi a oamenilor. Cercetările de

laborator efectuate în ultimii ani au dus la obținerea unor cantități mici de concentrate de proteine similare proteinelor animale și bogate în vitamine. Cercetările s-au axat pe selecția celor mai bune microorganisme care să asigure un grad de conversie cît mai mare al hidrocarburilor în proteine, precum și pe stabilirea condițiilor optime de dezvoltare a microorganismelor în diferitele fracțiuni petroliere. În general, s-a căutat să se valorifice fracțiunile petroliere cele mai puțin solicitate. S-a cercetat posibilitatea realizării unui proces de biosinteză continuă. Pe baza rezultatelor obținute pînă acum se poate afirma că dintr-o tonă de hidrocarburi obținute din petrol se obține aproximativ o tonă de concentrat proteinic. Acesta se separă cu ușurință din masa de hidrocarburi în care s-a format, fracțiunea petrolieră rămasă după fermentație putînd fi destinată utilizărilor ei uzuale.

Scopul instalației semiindustriale pusă în funcțiune anul trecut este acela de a stabili acțiunea diferitelor proteine, rezultate prin fermentație din produsele petroliere, asupra animalelor, pe perioade îndelungate și pe mai multe generații, pentru a se stabili dacă în afară de efectul pozitiv de nutriție nu apar anumite fenomene secundare la o administrare de lungă durată. Oricum, în timp, aceste dificultăți desigur că vor fi învinse, deschizîndu-se industriei de biosinteză o cale nouă de obținere a proteinelor.

★

Un nou procedeu pentru fabricarea fosfatului monopotasic și a clorurii de sodiu în cantități molecular echivalente constă din următoarele trei faze:

— dizolvarea unor cantități echimoleculare de fosfat monosodic și clorură de potasiu la cald într-o soluție recirculată, conținînd aceiași reactanți, în aceeași proporție, de la o operație anterioară;

— răcirea soluției pentru cristalizarea fosfatului monopotasic care este separat apoi din soluție;

— concentrarea soluției pentru cristalizarea clorurii de sodiu rămase.

După cristalizare, clorura de sodiu este separată, rămînînd în soluție numai clorură de potasiu și fosfat monosodic. Această soluție servește la dizolvarea unor noi cantități de reactanți.

★

Recent a început producția pe scară industrială a doi noi derivați ai ftalimidei. Aceștia sînt:

— *N*-clorftalimida, care a început să fie utilizată ca inițiator la polimerizarea stirenului și drept catalizator la polimerizarea clorurii de vinil;

— *N*-hidroximetilftalimida, care este utilizată ca plastifiant la rășinile termorigide.

N-clorftalimida se prezintă sub forma unei pulberi albe, ușor solubilă în benzen, cloroform și acetonă. Ea este stabilă la aer și la apă, iar la temperaturi de pînă la 100°C nu se descompune. Produsul poate fi folosit, de asemenea, ca agent de albire pentru fibre și materiale textile, pentru grăsimi și uleiuri, precum și ca agent de uscare pentru lacuri și vopsele. În sinteza organică *N*-clorftalimida poate fi folosită ca agent de clorurare selectivă, ca agent de oxidare, ca intermediar sau drept catalizator de oxidare. Acest produs are, de asemenea, proprietăți antiseptice și dezinfectante.

N-hidroximetilftalimida se prezintă sub forma unei pulberi cristaline albe și este folosită la prelucrarea rășinilor ureoformaldehidice și fenolformaldehidice, precum și a rășinilor melaminice, în cantități de 5—10%. Produsul poate fi folosit ca intermediar și în industria coloranților. Prin condensarea acestuia cu cobalt-ftalocianină se obțin diferite nuanțe de albastru, în funcție de condițiile de reacție. În afară de aceasta, *N*-hidroximetilftalimida este un inhibitor foarte activ la dezvoltarea microorganismelor.

★

În ultimii ani s-au efectuat cercetări sistematice în domeniul derivaților difuncționali și polifuncționali ai difeniloxidului clorometilat și ai difeniloxidului în care s-au introdus grupe aminice, fenolice sau carboxilice. Polimerii obținuți prin condensarea acestora au stabilitate la temperaturi ridicate și o bună rezistență chimică.

Pe de altă parte, produsele rezultate din reacția dintre difeniloxid clormetilat și alcooli, amine, eteri și esteri au proprietăți foarte interesante. De exemplu, esterii pot fi utilizați ca plastifianți sau ca intermediari în reacții de transesterificare.

★

După cîțiva ani de experimentări, la sfîrșitul anului 1962 s-a realizat o primă instalație de sterilizare a seringilor de materiale plastice cu ajutorul razelor gamma, generate de o sursă de cobalt-60. Inițial, sursa are 50 000 curie, dar instalația de sterilizare este prevăzută pentru a funcționa cu o sursă de 500 000 curie. Cobaltul radioactiv, sub forma unor bare, este montat în tuburi din oțel inoxidabil. Sursa este introdusă în cinci tuburi, instalația fiind prevăzută cu 30 de asemenea tuburi pentru a face față capacității finale. Sursa radioactivă este păstrată într-o celulă de beton, care cîntărește aproape 1 000 t. Pentru manipularea acestuia, din exterior sînt prevăzute sisteme hidraulice, electrice și mecanice, care asigură un control corect al funcționării sursei din afara celulei.

Materialul supus sterilizării, respectiv seringile ambalate în cutii, sînt introduse în mod continuu în niște conteinere care sînt acționate automat pe un monorai, cu ajutorul căruia seringile trec prin zona de radiație și sînt supuse sterilizării. Timpul total de expunere la sursa actuală de 50 000 curie este de trei zile și jumătate. Prin mărirea sursei de circa zece ori, timpul de iradiere va scădea în mod simțitor. Capacitatea actuală de sterilizare este de 12 milioane de seringi pe an. Avantajul principal al acestei metode de sterilizare constă în faptul că în timpul sterilizării temperatura obiectelor supuse iradierii nu se modifică, precum și că obiectele destinate sterilizării pot fi ambalate etanș înainte de sterilizare și supuse acestei operații în ambalajul lor definitiv.

Pe același principiu funcționează și instalațiile de sterilizare a catgutului conservat în stare uscată în plicuri metalice ce se închid etanș înainte de a fi supuse sterilizării.

Faptul că acest procedeu permite ca la produsele la care este necesară sterilizarea să se poată lucra pe parcursul întregii tehnologii pînă la ultima fază de ambalare în condiții nesterile constituie un motiv principal care va extinde, în viitorul apropiat, folosirea razelor gamma ca agent de sterilizare.

★

În curînd va începe fabricația industrială a unui nou tip de cauciuc sintetic care este un polimer de etilenă și propilenă, astfel modificat încît să poată fi vulcanizat cu sulf. Capacitatea de producție inițială a instalației în care se va fabrica acest nou cauciuc este de 15 000 t/an. Noul polimer va fi utilizat la cabluri și conductoare electrice exterioare, la furtunuri și oriunde se caută o rezistență mare la îmbătrînire, la lumină solară și la ozon. El prezintă totodată o rezistență bună la temperaturi ridicate, la agenți chimici și la abraziune. La temperaturi joase acest tip de cauciuc își păstrează flexibilitatea.

★

Institutul de cercetări în domeniul metalelor din Budapesta a studiat timp de 10 ani posibilitățile de valorificare complexă a bauxitelor. Anul trecut cercetările efectuate au fost încheiate cu succes prin elaborarea unor procedee noi care permit valorificarea simultană a aluminiului și a fierului.

În cadrul aceluiași institut s-au obținut, de asemenea, rezultate interesante în elaborarea unor aliaje de aluminiu care pot fi sudate.

★

Industria fermentativă capătă an de an aplicări mai numeroase în domeniul steroizilor, antibioticelor și altor molecule complexe, cedînd fabricarea produselor cu molecule mai simple industriei de sinteză organică. După etanol, butanol, acetonă și acid acetic, acidul lactic este înscris pe lista produselor pe care, din motive de rentabilitate, industria de biosinteză este nevoită să le cedeze celei de sinteză. Prima fabrică de acid lactic de sinteză, cu o capacitate de producție de 5 000 t/an, intră în funcțiune în cursul acestui an.

Tabela 5

Nr. crt.	ml soluție		Fracțiuni de volum		n_{ex}	n_{tm}	$\Delta n(V)$	KCl/$CdCl_2$
	KCl	$CdCl_2$	KCl	CdCl				
1	0,8	3,2	0,20	0,80	1,35510	1,35485	25	1 : 1,25
2	1,0	3,0	0,25	0,75	1,35515	1,35485	30	1 : 1
3	1,2	2,8	0,30	0,70	1,35521	1,35485	36	1,27 : 1
4	1,4	2,6	0,35	0,65	1,35526	1,35485	41	1,60 : 1
5	1,6	2,4	0,40	0,60	1,35529	1,35485	44	1,99 : 1
6	1,8	2,2	0,45	0,55	1,35527	1,35485	42	2,43 : 1
7	2,0	2,0	0,50	0,50	1,35525	1,35485	40	2,97 : 1
8	2,2	1,8	0,55	0,45	1,35523	1,35485	38	3,63 : 1
9	2,4	1,6	0,60	0,40	1,35521	1,35485	36	4,46 : 1
10	2,6	1,4	0,65	0,35	1,35518	1,35485	33	5,52 : 1
11	2,8	1,2	0,70	0,30	1,35515	1,35485	30	6,94 : 1

raportului molar dintre componenți de 2:1 (KCl: $CdCl_2$).

Valorile lui $\Delta n(V)$ sînt relativ puțin însemnate (la poziția maximului doar $4{,}4.10^{-4}$ unități din valoarea lui n), cu toate acestea curba are o alură caracteristică, rezultatele fiind reproductibile.

Rezultatul concordă foarte bine cu cel obținut de B. V. Ioffe în lucrarea menționată.

Concluzii

Din cele arătate rezultă că metoda de lucru propusă duce la rezultate comparabile cu cele obținute prin alte metode fizico-chimice. Ea prezintă o serie de avantaje față de metodele refractometrice indirecte descrise în literatura de specialitate, simplificînd foarte mult modul de calcul și de evaluare a rezultatelor.

Ea permite totodată utilizarea modului obișnuit de exprimare a concentrațiilor soluțiilor în moli/l și nu necesită determinarea densității soluțiilor.

Catedra de chimie generală,
Institutul politehnic — Brașov

Bibliografie

1. Spacu, G. și Popper, E. În: Bull. Soc. Sci. Cluj **7,** 1934, p. 400.
2. Spacu, G. și Popper, E. În: Bull. Soc. Sci. Cluj **8,** 1934, p. 5.
3. Urbain și Job. În: Ann. de Chimie **9,** 1928, p. 217.
4. Spacu, G. și Popper, E. În: Z. phys. Chem. Abt. B **25,** 1934, p. 460.
5. Spacu, G., Popper, E. și Murgulescu, I. G. În: Z. phys. Chem. Abt. B. **52,** 1942, p. 117.
6. Ermolenko, N. F. și Levitman, S. I. În: J. obș. himii **20,** 1950, p. 31.
7. Ermolenko, N. F. și Makkaveeva, A. I. În: J. obș. himii **22,** 1952, p. 1 741.
8. Ioffe, B. V. În: J. obș. himii **23,** 1953, p. 190.
9. Ioffe, B. V. În: J. obș. himii **26,** 1956, p. 3 259.
10. Ioffe, B. V. În: Uspehi himii **2,** 1960.
11. Cădariu, I. și Bednar, H. În: Studia Univ. Babeș-Bolyai Ser. I. fasc. 2, 1959, p. 7.
12. Goina, T. În: Dizertație Univ. Babeș-Bolyai, Cluj, 1961.

Cronică

În zilele de 30, 31 mai și 1 iunie 1963, s-au desfășurat în sala mică a Palatului Republicii Populare Romîne lucrările celei de-a III-a sesiuni de comunicări științifice a Institutului de cercetări chimico-farmaceutice din cadrul Ministerului Industriei Petrolului și Chimiei.

La lucrările sesiunii au participat: ing. A. Diaconescu adjunct al Ministrului Industriei Petrolului și Chimiei, dr. I. Sandu adjunct al Ministrului Sănătății și Prevederilor Sociale, acad. prof. dr. Al. Ciucă, acad. prof. dr. E. Macovschi, acad. prof. dr. St. M. Milcu, acad. prof. dr. C. D. Nenițescu, membri corespondenți ai Academiei R.P.R., profesori universitari și alte cadre didactice, delegați ai Comitetului orășenesc de partid București și ai raionului T. Vladimirescu, cadre de conducere din M.I.P.C., M.S.P.S. și întreprinderile de medicamente, cercetători științifici, ingineri chimiști, chimiști, farmaciști, medici, etc.

Ședința de deschidere a avut loc joi 30 mai ora 9. Cu această ocazie, ing. A. Diaconescu, adjunct al Ministrului Industriei Petrolului și Chimiei, a rostit « *Cuvîntul de deschidere* »; în continuare farm. F. Bucur, directorul institutului, a prezentat referatul « *Aspecte actuale și de perspectivă ale cercetării în* I.C.C.F. » și dr. I. Selmiciu, directorul adjunct științific al institutului, referatul « *Tendințe actuale în cercetarea medicamentului* ».

În cadrul sesiunii s-au prezentat 129 lucrări științifice, de sinteză și tehnologia medicamentelor, biosinteză și opoterapie, galenică și extracții vegetale, analiza medicamentelor, farmacodinamie și experimentări clinice.

Dintre lucrările cu aspect preparativ prezentate menționăm: studiile originale în domeniul corticosteroizilor, intermediarilor pentru peniciline semisintetice, substanțelor cu eventuală acțiune citostatică (derivați de tirozină, triazine asimetrice, chinoxaline, tetrahidronaftalină), contribuțiile aduse în interpretarea transpoziției Beckman sau a reacției Meyer-Japp-Klingeman. De asemenea, menționăm contribuțiile aduse metodelor de sinteză sau procedeelor tehnologice, în vederea îmbogățirii arsenalului terapeutic: sinteza etionamidei, prepararea steroizilor, derivații 3-substituiți ai benzotiodiazinei, clorosulfonarea continuă, sulfamide, medicamente de uz veterinar.

În discuțiile purtate, vorbitorii au scos în evidență complexitatea și varietatea cercetării în cadrul institutului și au subliniat importanța sectorului de biosinteză, opoterapie și extracție vegetală din punct de vedere economic: oxidarea substanței « S » Reichstein la 11 epi F, selecția tulpinilor de *Eremothecium ashbyii* producătoare de riboflavină, prepararea subtilazei, obținerea complexului enzimatic din *Aspergillus flavus orizae*.

S-au făcut aprecieri pozitive remarcîndu-se progresele realizate atît prin introducerea celor mai indicate metode de analiză pentru studiile originale și pentru controlul producției cît și prin aplicarea de noi tehnici la condiționarea și conservabilitatea medicamentelor.

Una dintre secțiile sesiunii a supus dezbaterii lucrări de farmacodinamie experimentală și clinică, aducîndu-se contribuții la precizarea principalelor direcți

Între 12 și 16 august 1963 va avea loc la Stockholm conferința Comitetului Internațional pentru Studiul Argilelor de pe lîngă Uniunea Internațională de Chimie Pură și Aplicată.

Pe ordinea de zi a conferinței sînt înscrise următoarele probleme:
- structura și compoziția minereurilor argiloase;
- geneza minereurilor argiloase;
- minereuri argiloase ca schimbătoare de ioni;
- sistemele argilă — electroliți — apă;
- complexe argilo-organice;
- mineralele argiloase și aplicațiile lor industriale.

R. P. Polonă a devenit o țară exportatoare de produse chimice. În primul semestru al anului 1962, exportul de toluen s-a ridicat la 2 885 t față de 1 885 t în perioada corespunzătoare a anului 1961. Principalii beneficiari au fost: Austria, Danemarca, Finlanda, R. D. Germană, Suedia, Elveția, R.S.F. Iugoslavia și R.A.U.

În cursul primului semestru al anului 1962 au fost exportați coloranți în valoare de 10,4 mil. zloți, față de 11,2 mil. zloți în cursul întregului an 1961.

Dezvoltarea industriei chimice poloneze este pusă în evidență și de creșterea masivă a exportului de produse chimice:

Produsul	Valoarea, mil. zloți	
	1956	1961
Produse chimice industriale	82,8	141,5
Coloranți, lacuri și vopsele	22,5	30,1
Produse fotografice	0,3	33
Cauciuc și produse din cauciuc	0,6	30,6
Produse farmaceutice și cosmetice	5,6	40,3

În anul 1961, R. P. Polonă a exportat 42 000 t sulf, 195 000 t sodă calcinată, 29 000 t carbură de calciu, 73 000 t ciment, 46 660 000 m^2 panouri din fibre de lemn aglomerate.

de cercetare în neuro-endocrino-farmacologie, la studiul rolului sistemului reticulo-endotelial în metabolizarea medicamentelor, la precizarea acţiunilor biologice ale unor steroizi sexuali retard, la analiza acţiunilor farmacodinamice ale unor substanţe cu presupusă acţiune citostatică, ale unor antibiotice, saluretice, relaxante, unor produse opoterapice (extrase de ovar, timus, retrohipofiză, placentă, ficat), reticulină etc. S-au prezentat, de asemenea, date remarcabile privind rezultatele favorabile obţinute în clinică cu medicamentele romîneşti: antibiotice, corticosteroizi, medicamente antituberculoase, diuretice etc., precum şi aprecieri pozitive cu privire la calitatea în continuă creştere a medicamentelor noastre.

Discuţiile purtate au subliniat interesul teoretic şi practic al cercetărilor privind eficienţa antiblastică a unor preparate hormono-citostatice, elaborate în cadrul unui colectiv mixt — Institutul de endocrinologie şi Centrul de cercetări chimice ale Academiei R.P.R. O serie de participanţi la discuţii au subliniat de asemenea interesul cercetărilor privind toleranţa locală a unor uleiuri injectabile, importanţa solvenţilor glicolici şi altele.

Modul de tratare a problemelor elaborate în institut sub aspect multiplu: preparativ, analitic, farmacodinamic şi clinic a permis discuţii mai complexe, cuprinzătoare şi a reuşit să mobilizeze în jurul sesiunii toate sectoarele interesate; în plus sesiunea a contribuit la o mai bună cunoaştere a participanţilor, la crearea unei suduri între specialişti cu profile atît de diferite, legate prin probleme de fond de problema medicamentului.

Din lucrările sesiunii au reieşit concluzii concrete şi utile pentru cercetătorii institutului. Această punere faţă în faţă a cercetătorului cu beneficiarul — industria de medicamente şi farmaciştii — pe de o parte şi cu arbitrul final—clinicienii — pe de altă parte, a constituit un adevărat examen al întregii activităţi a institutului.

Sugestiile şi propunerile remarcabile venite din partea participanţilor la discuţii constituie un îndemn spre noi realizări puse în slujba dezvoltării ştiinţei din patria noastră.

Cu ocazia sesiunii s-au organizat o expoziţie la care s-au prezentat cele mai importante produse farmaceutice realizate în institut şi industrializate şi o gală de filme documentare de specialitate.

Şedinţa de închidere a avut loc sîmbătă ora 12. În «*Cuvîntul de închidere*» ing. A. Diaconescu, adjunct al Ministrului Industriei Petrolului şi Chimiei a scos în evidenţă succesul deosebit al sesiunii şi a urat noi şi mari succese cadrelor institutului pentru a asigura pe o scară tot mai mare necesarul de medicamente al ţării noastre, pentru ridicarea continuă a prestigiului ştiinţific al Republicii Populare Romîne peste hotare.

La Tîrgul tehnic din luna martie 1963 de la Leipzig, VEB Carl Zeiss-Jena a prezentat un număr de 49 aparate noi cu aplicaţii în diferite domenii ale ştiinţei şi tehnicii, în diagnoza şi terapia medicală şi în tehnica fotografică.

Prezentarea noastră foarte sumară se va limita numai la cîteva aparate cu aplicaţii interesante pentru cercetarea şi industria chimică.

Instalaţia de optică electronică EF 4 prezentată în figura 1 se utilizează la studiul probelor opace şi transparente prin microscopie electronică. Aparatura permite diferite operaţii în timpul funcţionării, ca atacarea probei, descărcări electrice pe probă, încălzirea probei etc., şi constituie astfel un «microlaborator» pentru studiul proceselor de pe suprafaţa sau din interiorul obiectului cercetat. Modificarea sistemului de iradiere şi a obiectivului cu dispozitive speciale permite fotografierea unor obiective masive cu electroni sau cu ioni şi cu electroni într-un domeniu larg de temperatură.

Fig. 1.

Mărirea pentru studiul prin transmisie este: 200:1; 1 000:1 pînă la 16 000:1; la cerere specială de la 4 000:1 pînă la 40 000:1.

Lungimea camerei pentru refracţia de precizie este $L = 260$ mm, iar pentru

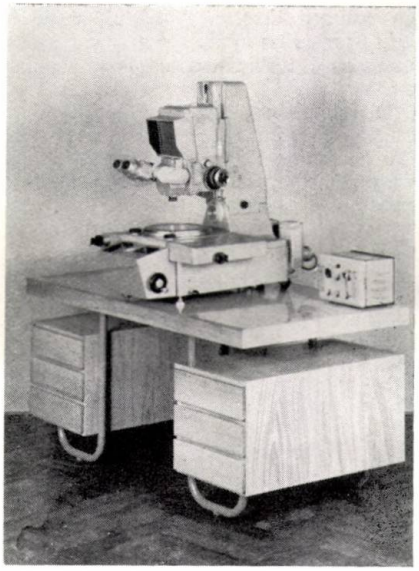


Fig. 2.

refracţia sistem Boersch de Poole, $L = 544$ mm.

Înregistrarea se face pe plăci fotografice 6 1/2×9; 6 1/2×4 1/2; 6 1/2×1 cm.

Microscopul cu proiecţie este un instrument care permite o citire foarte exactă şi rapidă fără dispozitive electronice. Permite comparaţii de profiluri de piese cu o fotografiere simultană (fig. 2).

Aparatul pentru analiza materialelor cu ultrasunete Usomat (fig. 3) permite studiul sudurilor cu fascicul continuu de ultrasunete în cazul cînd procedeul cu impuls prin reflexie, cu o aparatură mai complicată, este nepotrivit.

Înregistratorul cu compensaţie standard (compensograf electronic) din figura 4 este alcătuit din înregistratorul propriu-zis

Fig. 3.

şi amplificatorul (în partea de jos a aparatului). Înregistrarea se poate face pe bandă sau pe un tambur, după natura măsurătorii. Sensibilitatea maximă a aparatului este de 10^{-9} A şi permite o măsurare directă a curentului fotoelectric. Pentru iluminări mai mici se întrebuinţează un fotomultiplicator electronic. Aparatul permite transformarea spectrofotometrului universal VSU-1 într-un aparat cu înregistrare directă.

În cazul compensării de tensiune domeniul de măsură este 2; 1; 0,5; 0,2; 0,1 V cu o impedanţă de intrare $\geqslant 10^{10}\,\Omega$. Eroarea de liniaritate este mai mică de 0,2%.

În cazul compensării de curent pentru rezistenţe exterioare de $10^{8}\,\Omega$ domeniul

Fig. 4.

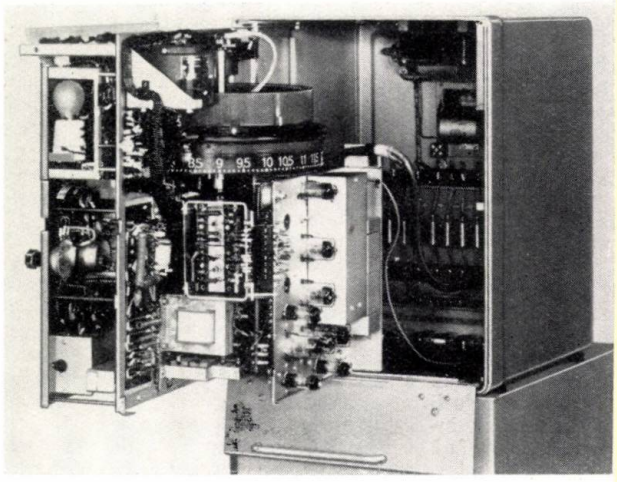


Fig. 5.

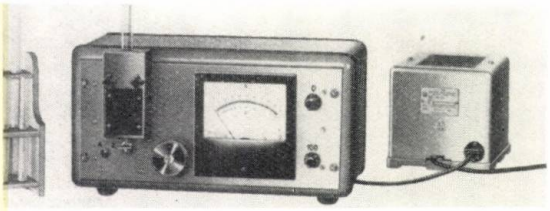


Fig. 6.

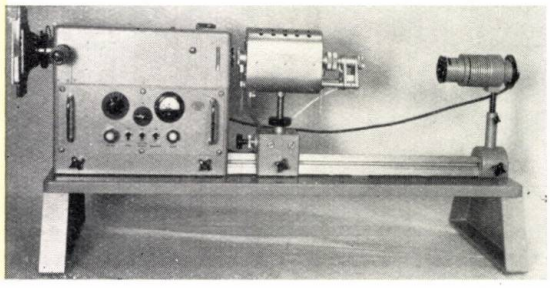


Fig 7.

de măsură se întinde de la 2.10^{-8} pînă la 10^{-9} A. Tensiunea aplicată celulei fotoemisive este de 100 V.

Regulatorul cu înregistrare a p*H-ului* din figura 5 permite măsurarea, înregistrarea şi reglarea automată a *p*H-ului. Avantajele deosebite au rezultat din aplicarea în industria chimică şi farmaceutică, în circuitul de ape industriale (de alimentare, potabile şi reziduale), în industria hîrtiei şi celulozei, în industria textilă, în industria zahărului. Toate piesele sînt montate într-un bloc de 378×475×300 închis ermetic şi rezistent la agenţi chimici. Piesele uzate pot fi schimbate cu uşurinţă cu piese de rezervă.

Printre perfecţionările aparatelor de analiză fizico-chimică cunoscute, trebuie să menţionăm noul dispozitiv pentru fanta de compensaţie auxiliar la UR-10 care permite compensarea pierderilor de putere radiantă în fasciculul de măsură printr-o reglare potrivită a fasciculului de comparaţie. Noul polarizor adaptabil la UR-10 permite determinarea raportului de dicroism care dă informaţii asupra simetriei cristaline.

Un aparat de analiză fizico-chimică prezentat la această expoziţie este *spectrocolorimetrul fotoelectric Spekol* (fig. 6) cu aplicaţii diverse. Aparatul se poate lega uşor de un monocromator şi permite măsurători turbidimetrice şi de fluorescenţă.

O turbiditate de 0,0001 unităţi absolute sau fluorescenţa a 10^{-8}g sulfat de chinină într-un mililitru de apă produce o deviaţie de 10 gradaţii pe instrumentul de măsură al aparatului; măsurătorile pot fi făcute pe probe de 1,8 ml pentru turbiditate şi de 1,5 ml pentru fluorescenţă. Aparatul permite urmărirea fotometrică a titrării într-o cuvă de 50 ml cu agitare magnetică.

Microscopul cu încălzire pe banc optic din figura 7 este indicat la studiul topirii substanţelor pure sau unor amestecuri, în special pentru topirea cenuşilor combustibililor, pentru studiul sinterizării, în industria sticlei, la studiul legăturii sticlă-metal.

Temperatura maximă de lucru este de 1 600°C. Aparatul permite şi fotografierea imaginei.

Deosebit de interesante sînt noile tipuri de multiplicatoare electronice aplicabile în tehnica măsurării în spectroscopia nucleară şi în spectrofotometria unor procese rapide (explozii sau descărcări în plasmă).

ÎNTREPRINDEREA **CHIMIMPORT** — BUCUREŞTI, STR. BURSEI 2, DEŢINE LA SERV. CONJUNCTURĂ, RELAŢII-STUDII O PROSPECTOTECĂ DE PRODUSE CHIMICE, FARMACEUTICE ŞI COSMETICE. SPECIALIŞTII DIN AFARA ÎNTREPRINDERII **CHIMIMPORT** — BUCUREŞTI POT CONSULTA ACEASTĂ PROSPECTOTECĂ SÎMBĂTA, ÎNTRE ORELE 12 ŞI 14. PENTRU ACEASTA, EI VOR TREBUI SĂ PREZINTE O DELEGAŢIE SCRISĂ DIN PARTEA ÎNTREPRINDERII SAU INSTITUŢIEI DE CARE APARŢIN.

Raluca Ripan şi Gh. Pop

UTILIZAREA ACIDULUI ASCORBIC ÎN ANALIZA POLAROGRAFICĂ

Nota 1.

Determinarea polarografică a seleniului, telurului, plumbului, zincului, cadmiului şi cuprului din nămolul anodic provenit de la electroliza cuprului

Determinarea polarografică a acestor elemente nu este posibilă fără o prealabilă separare chimică, datorită raportului foarte diferit în care se găsesc şi a potenţialului de semiundă apropiat în medii polarografice obişnuite (tabela 1).

În lucrarea de faţă s-a studiat posibilitatea determinării polarografice a elementelor amintite, utilizînd acidul ascorbic ca agent reducător pentru separarea chimică a elementelor cu potenţial de semiundă apropiat.

Tabela 1

POTENŢIALELE DE SEMIUNDĂ ALE ELEMENTELOR DOZATE ÎN MEDIU DE NH_3 M – NH_4Cl M

Element	Cu′	TeO_3	Cd′	Zn′	SeO_3
$E_{1/2}$	−0,54	−0,67	−1,32	−1,38	−1,53

Principiul metodei

Metoda se bazează pe faptul că acidul ascorbic reduce selectiv ionii de seleniu, telur, aur şi cupru în mediu de acid clorhidric şi acetat de amoniu (fig. 1), [1, 2, 3, 4]. În modul acesta, pe de o parte are loc separarea seleniului, telurului, aurului prin reducere cu acid ascorbic la forma metalică, în mediu de acid clorhidric 4–6 M, iar pe de altă parte are loc reducerea ionului cupric în prezenţă de acetat de amoniu, la $pH = 4,5–5$.

Deoarece prezenţa ionilor de clor îngreuiază separarea cantitativă a cuprului, reducerea s-a făcut în lipsa lor. În cazul reducerii ionului de telur are loc fenomenul invers, ionii de clor favorizînd reducerea lui, fără a îngreuia reducerea seleniului şi aurului. Rezultatele sînt redate în tabela 2.

Modul de lucru la determinarea cadmiului şi zincului

Se cîntăresc 2 g material, se adaugă 5 ml apă regală şi se evaporă pînă la umed pe baia de nisip. Se adaugă 1 ml acid sulfuric concentrat şi se continuă evaporarea pînă la prima apariţie de vapori albi de SO_3. Se mai adaugă 0,5 ml acid sulfuric concentrat şi aproximativ 30 ml apă fierbinte, se fierbe 2–3 min şi se adaugă (la o temperatură de 80°C) 2–2,5 g acid ascorbic. După o scurtă agitare şi limpezirea soluţiei, se filtrează reziduul împreună cu seleniul, telurul, aurul, sulfatul de plumb şi clorura de argint separat. (Reziduul se păstrează pentru determinarea plumbului.) Se spală cu soluţie fierbinte 0,2% acid sulfuric, pînă la un volum de 50–60 ml în baloane cotate de 100 ml. Soluţia se neutralizează cu hidroxid de sodiu 8 M pînă apare o uşoară tulbureală datorită începerii reducerii cuprului cu acidul ascorbic adăugat la separarea anterioară. Se adaugă 10 ml soluţie de acetat de amoniu 5 M şi 5 ml soluţie-tampon (200 ml apă + 200 ml amoniac concentrat + 130 ml acid acetic) sub continuă agitare. Baloanele se aşază pe baia de nisip unde se lasă pînă la fierbere şi nu mai mult. După răcire se completează la semn. Se filtrează prin hîrtie de filtru cu bandă albastră şi se ia o cotă de 10 ml soluţie în pahare Jena de 150 ml. Întrucît acidul ascorbic dă o treaptă imediat după treapta zincului, deranjînd determinarea acestuia, s-a distrus acidul ascorbic în modul următor: în paharele conţinînd soluţia pipetată se adaugă 2,5 ml acid azotic fumans şi 0,5 ml acid sulfuric concentrat. Se evaporă pe baia de nisip pînă la apariţia vaporilor albi de SO_3, se adaugă încă 2,5 ml acid azotic fumans şi se acoperă paharele cu sticlă de ceas. Se evaporă din nou pînă la apariţia vaporilor albi de SO_3. În cazul în care apare substanţă organică carbonizată, se repetă operaţia de adăugare a acidului azotic fumans. După distrugerea acidului ascorbic, soluţia se trece într-un balon cotat de 26 ml cu apă fierbinte, se neutralizează excesul de acid sulfuric cu amoniac concentrat în prezenţă de albastru de brom-crezol ca indicator (galben-albastru). Se mai adaugă 5 ml soluţie clorură de amoniu 5 M, 2,5 ml amoniac concentrat,

Tabela 2

DATE ÎN LEGĂTURĂ CU VERIFICAREA METODEI PE SOLUŢII PURE

Se		Te		Cu		Pb		Zn		Cd	
adăugat, mg	găsit, mg	adăugat, mg	găsit, mg	adăugat, mg	găsit, mg	adăugat, mg	găsit, mg	adăugat, mg	găsit, mg	adăugat, mg	găsit, mg
4,1	4,00	4,1	4,2	300	300	2	2,1	1,0	1,1	1	0,97
8,2	8,10	8,2	8,1	300	300	4	4,0	2,0	2,05	2	1,95
16,4	16,2	16,4	16,5	300	300	6	6,05	3,0	3,1	3	2,99

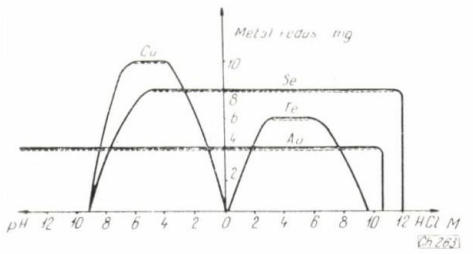


Fig. 1. Domeniul de reducere a Se, Te, Au, şi Cu cu acid ascorbic: porţiunile punctate reprezintă domeniul în care reducerea este totală.

1 ml gelatină 0,5% şi 1 ml soluţie de sulfit de sodiu saturată. După răcire se aduce la semn şi se polarografiază de la potenţialul de — 0,3 V la potenţialul de — 1,7 V cu polarizaţie catodică, utilizînd ca anod electrodul saturat de calomel. Pe curbă apare treapta cadmiului la —0,85 V şi a zincului la —1,38 V. Se lucrează la o tensiune de 2 V. Se calculează după curba de etalonare obţinută în condiţii aproximativ asemănătoare cu proba de analizat.

Metoda se aplică de la o concentraţie de 0,05% pentru cadmiu şi zinc.

Cobaltul într-o concentraţie mai mare de 0,005% deranjează determinarea zincului [5]; în acest caz se separă cu α-nitroso-β-naftol. Cromul în concentraţii mari deranjează de asemenea determinarea zincului. Acţiunea lui dăunătoare se poate înlătura prin separare sub formă de cromat de plumb [6].

Eroarea metodei se încadrează în limitele erorilor polarografice de ±3%. Rezultatele sînt trecute în tabela 2.

Determinarea plumbului

Reziduul obţinut la filtrarea zincului şi cadmiului se trece într-un balon cotat de 100 ml împreună cu hîrtia de filtru, se adaugă 20 ml acetat de amoniu 5 *M*, se fierbe circa 5 min, se adaugă 2 ml gelatină 1%, 1 ml acid ascorbic 10% proaspăt preparat, pentru înlăturarea oxigenului, şi, după răcire, se completează la semn. Se polarografiază de la potenţialul de — 0,3 V la potenţialul de — 0,8 V la o tensiune de 4 V faţă de electrodul de calomel. Se calculează după curba de etalonare (tabela 3).

În cazul sulfurilor complexe cu conţinut mare în cupru, pentru determinarea cadmiului, zincului, plumbului proba se dezagregă în mod obişnuit, se adaugă 0,5 ml H_2SO_4 concentrat şi se evaporă pînă la vapori albi. Fără a filtra reziduul, se adaugă acetat de amoniu, soluţie-tampon, se trece într-un balon cotat de 100 ml, se mai adaugă 2—2,5 g acid ascorbic şi se aduce pînă la fierbere; după răcire, se adaugă 1 ml gelatină 1% şi se polarografiază plumbul în modul descris. Pentru determinarea zincului şi cadmiului se ia o cotă-parte, şi după distrugerea acidului ascorbic se procedează după modul descris la determinarea zincului şi cadmiului din nămol anodic.

Modul de lucru la determinarea seleniului, telurului şi cuprului

O probă de 2 g material se dezagregă, după modul descris la determinarea cadmiului, zincului, plumbului. După înlăturarea acidului azotic cu acid sulfuric se adaugă 10 ml acid clorhidric concentrat şi 30 ml apă fierbinte, se fierbe cîteva minute, se filtrează reziduul (format din bioxid de siliciu, clorură de argint şi sulfat de plumb) prin hîrtie de filtru cu bandă albastră, spălînd cu o soluţie 5% HCl fierbinte pînă la un volum de 80 ml (în pahare Berzelius de 250 ml). Se adaugă încă 20 ml acid clorhidric concentrat şi se încălzeşte pînă la 70—80°C. Se adaugă 2—2,5 g acid ascorbic, se agită cîteva minute şi, după limpezirea soluţiei, se filtrează seleniul şi telurul metalic prin creuzet filtrant 1G4. Se spală cu acid clorhidric 5%. Soluţia se colectează într-un balon cotat de 250 ml (se păstrează pentru determinarea cuprului).

Conţinutul creuzetului se dizolvă în 5 ml apă regală la încălzire şi apoi se introduce într-un balon cotat de 25 ml, aducîndu-se la semn cu apă; o cotă-parte din soluţie — în funcţie de concentraţia în seleniu şi telur (10 ml) — se introduce într-un pahar de 100 ml, se adaugă 0,5 ml acid sulfuric concentrat şi se evaporă pe baia de nisip pînă la prima apariţie de vapori albi. După răcire, soluţia se trece în balon cotat de 26 ml şi se pregăteşte mediul de polarografiere după modul descris la zinc şi cadmiu, cu excepţia gelatinei, care se adaugă în cantitate de 1 ml 0,1%. După completare la semn cu apă se polarografiază de la potenţialul — 0,3 V la potenţialul —1,7 V, faţă de electrodul saturat de calomel, la o tensiune de 4 V. Se calculează după curba de etalonare sau metoda rapoartelor.

Metoda se aplică pentru concentraţii mai mari de 0,2% în seleniu şi telur. Telurul însă se poate determina şi la un conţinut mult mai mic (0,05%) dacă se ia o cotă-parte de 10 ml, se aduce la sec şi se reia cu 2,5 ml soluţie de bază.

Eroarea de lucru se încadrează în limitele erorilor experimentale (tabela 4).

Determinarea cuprului

Se pipetează 5—10 ml din balonul de 250 ml într-un balon cotat de 100 ml, se adaugă amoniac în exces şi 1 ml perhidrol pentru oxidarea cuprului. Se fierbe pînă nu se mai simte miros de amoniac. Se pregăteşte mediul de polarografiere descris pentru cadmiu şi zinc, ţinîndu-se cont de volum. Se polarografiază de la potenţialul — 0,3 V la potenţialul — 0,8 V faţă de electrodul saturat de calomel, la o tensiune de 4 V. Se calculează după curba de etalonare (tabela 4).

Tabela 3

ANALIZA NĂMOLULUI ANODIC PROVENIT DE LA ELECTROLIZA CUPRULUI

Pb, %			Zn, %			Cd, %
gravimetric	polarografic	*E*, %	gravimetric	polarografic	*E*, %	polarografic
17,76	18,02	+0,26	0,95	0,92	−0,03	0,08
13,62	13,80	+0,18	0,51	0,53	+0,02	0,1

Tabela 4

ANALIZA NĂMOLULUI ANODIC PROVENIT DE LA ELECTROLIZA CUPRULUI

Se, %			Te, %			Cu, %		
gravimetric	polarografic	*E*, %	gravimetric	polarografic	*E*, %	gravimetric	polarografic	*E*, %
2,83	2,75	−0,08	0,69	0,70	+0,01	13,60	13,40	−0,46
2,53	2,45	−0,08	0,51	0,49	−0,02	10,32	10,35	+0,03

Institutul de chimie al Academiei R.P.R. — Filiala Cluj

Bibliografie

1. Ripan, R., Pop, Gh., Buţurcă, F. şi Marc, M. Complecşii telurului şi aplicaţiile lor în industrie. Lucrare prezentată la Congresul de chimie de la Wroklaw, 1962 (sub tipar).
2. Erdey, L. şi Siposs, G. În: Z. f. anal. Chem. **151**. 1957, p. 166.
3. Gopala Rao, G. şi Narayana Rao, V. În: Z. f. anal. Chem. **147**. 1955, p. 338.
4. Simon, V. şi Grim, V. În: Chem. Listy **48**, 1954, p. 1 774.
5. Smythe, L. E. şi Gathehause, B. M. În: Anal. Chem. **27**, 1955, p. 901.
6. Spalenka M. În: Metallwirtschaft, **23**, 1944, p. 346.

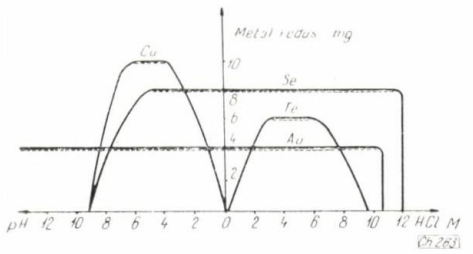


Fig. 1. Domeniul de reducere a Se, Te, Au, şi Cu cu acid ascorbic: porţiunile punctate reprezintă domeniul în care reducerea este totală.

1 ml gelatină 0,5% şi 1 ml soluţie de sulfit de sodiu saturată. După răcire se aduce la semn şi se polarografiază de la potenţialul de — 0,3 V la potenţialul de — 1,7 V cu polarizaţie catodică, utilizînd ca anod electrodul saturat de calomel. Pe curbă apare treapta cadmiului la —0,85 V şi a zincului la —1,38 V. Se lucrează la o tensiune de 2 V. Se calculează după curba de etalonare obţinută în condiţii aproximativ asemănătoare cu proba de analizat.

Metoda se aplică de la o concentraţie de 0,05% pentru cadmiu şi zinc.

Cobaltul într-o concentraţie mai mare de 0,005% deranjează determinarea zincului [5]; în acest caz se separă cu α-nitroso-β-naftol. Cromul în concentraţii mari deranjează de asemenea determinarea zincului. Acţiunea lui dăunătoare se poate înlătura prin separare sub formă de cromat de plumb [6].

Eroarea metodei se încadrează în limitele erorilor polarografice de ±3%. Rezultatele sînt trecute în tabela 2.

Determinarea plumbului

Reziduul obţinut la filtrarea zincului şi cadmiului se trece într-un balon cotat de 100 ml împreună cu hîrtia de filtru, se adaugă 20 ml acetat de amoniu 5 *M*, se fierbe circa 5 min, se adaugă 2 ml gelatină 1%, 1 ml acid ascorbic 10% proaspăt preparat, pentru înlăturarea oxigenului, şi, după răcire, se completează la semn. Se polarografiază de la potenţialul de — 0,3 V la potenţialul de — 0,8 V la o tensiune de 4 V faţă de electrodul de calomel. Se calculează după curba de etalonare (tabela 3).

În cazul sulfurilor complexe cu conţinut mare în cupru, pentru determinarea cadmiului, zincului, plumbului proba se dezagregă în mod obişnuit, se adaugă 0,5 ml H_2SO_4 concentrat şi se evaporă pînă la vapori albi. Fără a filtra reziduul, se adaugă acetat de amoniu, soluţie-tampon, se trece într-un balon cotat de 100 ml, se mai adaugă 2—2,5 g acid ascorbic şi se aduce pînă la fierbere; după răcire, se adaugă 1 ml gelatină 1% şi se polarografiază plumbul în modul descris. Pentru determinarea zincului şi cadmiului se ia o cotă-parte, şi după distrugerea acidului ascorbic se procedează după modul descris la determinarea zincului şi cadmiului din nămol anodic.

Modul de lucru la determinarea seleniului, telurului şi cuprului

O probă de 2 g material se dezagregă, după modul descris la determinarea cadmiului, zincului, plumbului. După înlăturarea acidului azotic cu acid sulfuric se adaugă 10 ml acid clorhidric concentrat şi 30 ml apă fierbinte, se fierbe cîteva minute, se filtrează reziduul (format din bioxid de siliciu, clorură de argint şi sulfat de plumb) prin hîrtie de filtru cu bandă albastră, spălînd cu o soluţie 5% HCl fierbinte pînă la un volum de 80 ml (în pahare Berzelius de 250 ml). Se adaugă încă 20 ml acid clorhidric concentrat şi se încălzeşte pînă la 70—80°C. Se adaugă 2—2,5 g acid ascorbic, se agită cîteva minute şi, după limpezirea soluţiei, se filtrează seleniul şi telurul metalic prin creuzet filtrant 1G4. Se spală cu acid clorhidric 5%. Soluţia se colectează într-un balon cotat de 250 ml (se păstrează pentru determinarea cuprului).

Conţinutul creuzetului se dizolvă în 5 ml apă regală la încălzire şi apoi se introduce într-un balon cotat de 25 ml, aducîndu-se la semn cu apă; o cotă-parte din soluţie — în funcţie de concentraţia în seleniu şi telur (10 ml) — se introduce într-un pahar de 100 ml, se adaugă 0,5 ml acid sulfuric concentrat şi se evaporă pe baia de nisip pînă la prima apariţie de vapori albi. După răcire, soluţia se trece în balon cotat de 26 ml şi se pregăteşte mediul de polarografiere după modul descris la zinc şi cadmiu, cu excepţia gelatinei, care se adaugă în cantitate de 1 ml 0,1%. După completare la semn cu apă se polarografiază de la potenţialul — 0,3 V la potenţialul —1,7 V, faţă de electrodul saturat de calomel, la o tensiune de 4 V. Se calculează după curba de etalonare sau metoda rapoartelor.

Metoda se aplică pentru concentraţii mai mari de 0,2% în seleniu şi telur. Telurul însă se poate determina şi la un conţinut mult mai mic (0,05%) dacă se ia o cotă-parte de 10 ml, se aduce la sec şi se reia cu 2,5 ml soluţie de bază.

Eroarea de lucru se încadrează în limitele erorilor experimentale (tabela 4).

Determinarea cuprului

Se pipetează 5—10 ml din balonul de 250 ml într-un balon cotat de 100 ml, se adaugă amoniac în exces şi 1 ml perhidrol pentru oxidarea cuprului. Se fierbe pînă nu se mai simte miros de amoniac. Se pregăteşte mediul de polarografiere descris pentru cadmiu şi zinc, ţinîndu-se cont de volum. Se polarografiază de la potenţialul — 0,3 V la potenţialul — 0,8 V faţă de electrodul saturat de calomel, la o tensiune de 4 V. Se calculează după curba de etalonare (tabela 4).

Tabela 3

ANALIZA NĂMOLULUI ANODIC PROVENIT DE LA ELECTROLIZA CUPRULUI

Pb, %			Zn, %			Cd, %
gravimetric	polarografic	*E*, %	gravimetric	polarografic	*E*, %	polarografic
17,76	18,02	+0,26	0,95	0,92	−0,03	0,08
13,62	13,80	+0,18	0,51	0,53	+0,02	0,1

Tabela 4

ANALIZA NĂMOLULUI ANODIC PROVENIT DE LA ELECTROLIZA CUPRULUI

Se, %			Te, %			Cu, %		
gravimetric	polarografic	*E*, %	gravimetric	polarografic	*E*, %	gravimetric	polarografic	*E*, %
2,83	2,75	−0,08	0,69	0,70	+0,01	13,60	13,40	−0,46
2,53	2,45	−0,08	0,51	0,49	−0,02	10,32	10,35	+0,03

Institutul de chimie al Academiei R.P.R. — Filiala Cluj

Bibliografie

1. Ripan, R., Pop, Gh., Buţurcă, F. şi Marc, M. Complecşii telurului şi aplicaţiile lor în industrie. Lucrare prezentată la Congresul de chimie de la Wroklaw, 1962 (sub tipar).
2. Erdey, L. şi Siposs, G. În: Z. f. anal. Chem. **151**. 1957, p. 166.
3. Gopala Rao, G. şi Narayana Rao, V. În: Z. f. anal. Chem. **147**. 1955, p. 338.
4. Simon, V. şi Grim, V. În: Chem. Listy **48**, 1954, p. 1 774.
5. Smythe, L. E. şi Gathehause, B. M. În: Anal. Chem. **27**, 1955, p. 901.
6. Spalenka M. În: Metallwirtschaft, **23**, 1944, p. 346.

Raluca Ripan şi Gh. Pop

UTILIZAREA ACIDULUI ASCORBIC ÎN ANALIZA GRAVIMETRICĂ

Nota 2.

Separarea şi dozarea gravimetrică a seleniului, telurului şi aurului din nămolul anodic provenit de la electroliza cuprului

În literatura de specialitate sînt cunoscute condiţiile de reducere a Se^{4+}, Te^{4+} şi Au^{3+} cu acid ascorbic [1, 2, 3, 4, 5, 6, 7] în mediu de acid clorhidric. Deşi acidul ascorbic reduce ionii de Se^{4+} în mediu de acid clorhidric 12 *M*, ionii de Au^{3+} la concentraţia de 10 *M* HCl, iar cei de Te^{4+} între 4 şi 6 *M* HCl, totuşi s-a constatat că atunci cînd în soluţie se găsesc atît ioni de seleniu cît şi ioni de aur, seleniul, prin reducere cu acid ascorbic în mediu de acid clorhidric 12 *M*, antrenează o mare cantitate de aur, care se reduce concomitent, motiv pentru care nu se pot separa cantitativ unul de altul (în mediu de acid clorhidric).

În lucrarea de faţă s-au studiat condiţiile de separare a aurului, seleniului şi telurului prin reducerea cu acid ascorbic în mediu de acid azotic şi acid clorhidric. Acest procedeu dă posibilitatea de aplicare la dozarea seleniului, telurului şi aurului din nămolul anodic şi la dozarea aurului din seleniu şi telur (tabelele 1 şi 2).

Tabela 1

SEPARAREA AURULUI DE SELENIU ŞI TELUR ÎN MEDIU DE ACID AZOTIC 1:4, PRIN REDUCERE CU ACID ASCORBIC

Au adăugat, g	Au găsit, g	Te existent, g	Au adăugat, g	Au găsit, g	Se existent, g
0,0098	0,0097	1	0,0098	0,0099	1
0,01	0,0099	1	0,01	0,0101	1

Tabela 2

DETERMINAREA AURULUI, SELENIULUI ŞI TELURULUI ÎN NĂMOLUL ANODIC

Se, %			Te, %			Au, %		
gravimetric	polarografic	*E*, %	gravimetric	polarografic	*E*, %	gravimetric	polarografic	*E*, %
2,85	2,80	+0,05	0,62	0,60	−0,02	0,34	0,33	+0,01
2,25	2,28	−0,03	0,33	0,35	−0,02	0,29	0,30	−0,01

Principiul metodei

Metoda propusă se bazează pe influenţa acidului azotic şi acidului clorhidric în procesul de reducere a aurului, telurului şi seleniului sub acţiunea acidului ascorbic (tabela 3).

Tabela 3

DOMENIILE ACIDE ÎN CARE SE REDUC SELENIUL, TELURUL ŞI AURUL CU ACID ASCORBIC ÎN SOLUŢIE DE HCl ŞI HNO_3

Elementul	Au	Se	Te
Mol. HCl	0−10	0−12	4−6
Mol. HNO_3	0−3	nu se reduce	nu se reduce

La prelucrarea probei de analizat se procedează în primul rînd la separarea aurului şi seleniului în mediu de acid clorhidric 10 *n*, telurul rămînînd în soluţie.

În a doua fază se separă aurul de seleniu, reducînd aurul în mediu de acid azotic.

În a treia fază se reduce telurul. Seleniul se determină prin diferenţa Au + Se (tabela 3).

Modul de lucru

Se tratează 2 g material cîntărit cu 5−10 ml apă regală şi se evaporă pînă la umed pe baia de nisip. Se adaugă 2 ml acid clorhidric 1:1 în volume, 1 ml acid sulfuric concentrat şi 20 ml apă. Se fierbe 2−3 min şi se filtrează prin hîrtie de filtru cu bandă albastră. Reziduul format din bioxid de siliciu, clorură de argint şi sulfat de plumb se spală cu acid clorhidric 5% pînă la un volum de 50−60 ml. Soluţia se evaporă pe baia de nisip pînă la apariţia vaporilor albi de SO_3. Se adaugă 20−25 ml acid clorhidric 85% în volume (85 ml acid clorhidric concentrat şi 15 ml apă) şi 2 g acid ascorbic. După cîteva minute de agitare şi limpezirea soluţiei, se filtrează seleniul şi aurul metalic separat, prin creuzet filtrant 1G4, se spală cu acid clorhidric concentrat şi de 5−10 ori cu apă fierbinte. Se usucă în etuvă la 110°C şi se cîntăresc seleniul şi aurul împreună. Filtratul se păstrează pentru determinarea telurului.

Conţinutul de seleniu şi aur metalic se dizolvă în 5 ml apă regală la cald şi se evaporă pînă la uscare pentru înlăturarea acizilor liberi. Se adaugă 50 ml acid azotic 1:4 în volume, 2 g acid ascorbic şi se agită cîteva minute. După depunerea precipitatului se filtrează aurul metalic prin creuzet filtrant 1G4, se spală de cinci ori cu acid azotic 1:4 rece şi apoi cu apă fierbinte, se usucă la 110°C şi se cîntăreşte. Prin diferenţă se calculează cantitatea de seleniu.

Pentru determinarea telurului, filtratului de la separarea seleniului şi aurului i se dublează volumul cu apă fierbinte. Se agită energic cîteva minute, pentru a permite separarea telurului metalic, şi după limpezirea soluţiei se filtrează telurul metalic separat. Se spală cu 10 ml acid clorhidric concentrat şi apoi cu apă fierbinte. Se usucă în etuvă la 110°C şi se cîntăreşte.

Metoda a fost verificată polarografic. Eroarea de lucru se încadrează în limitele erorilor de determinări gravimetrice.

Institutul de chimie al Academiei R.P.R. — Filiala Cluj

Bibliografie

1. Ripan, R., Pop, Gh., Buţurcă, F. şi Marc, M. Complecşii telurului şi aplicaţiile lor în industrie. Prezentată la Congresul de chimie de la Wroklaw, 1962 (sub tipar).
2. Emmeric, A. În: Acta brevia Neerl. physiol. pharmacol. microbiol. 1934, nr. 4, p. 141.
3. Stathis, E. C. şi Gatos, H. C. În: Ind. Engng. Chem. analyt. **18,** 1946, p. 801.
4. Gopala Rao, G. şi Narayana Rao, V. În: Z. f. anal. Chem. **147,** 1955, p. 338.
5. Levine, V. E. În: Proc. Soc. exp. Biol. Med. **35,** 1936, p. 231.
6. Bode, H. şi Stemmer, H. D. În: Z. f. anal. Chem. **155,** 1957, p. 96.
7. Bode, H. În: Z. f. anal. Chem. **153,** 1956, p. 335.

P. Popovici

Separarea α- și γ-picolinei în prezența acetaldehidei și a amoniacului prin cromatografie de repartiție gaz-lichid

Derivații alchilpiridinici se numără printre materiile de bază în industria chimico-farmaceutică și industria materialelor plastice. Astfel: 2-metilpiridina (α-picolina) se utilizează la sinteza 2-vinilpiridinei, produs important în industria copolimerilor cu stiren, izopren și acrilonitril, imprimînd acestora calități superioare. 4-metilpiridina (γ-picolina) este substanța de bază de la care se pleacă la sinteza hidrazidei acidului izonicotinic, medicament antituberculos, dizolvant în industria farmaceutică și a coloranților.

În cadrul Institutului Chimigaz a fost studiată și experimentată în stații experimentale metoda de sinteză a γ-picolinei din acetaldehidă și amoniac.

În produsele de sinteză, în afară de produsul principal, γ-picolina, apar și următorii componenți secundari: α-picolina, metil-etilpiridina, precum și acetaldehida și amoniacul nereacționați.

Analiza amestecurilor acestor produse a constituit obiectul prezentei lucrări.

Metoda de analiză studiată, experimentată și definitivată se bazează pe principiul cromatografiei de repartiție gaz-lichid ca fiind una dintre cele mai eficace și operative metode utilizate în prezent. S-a urmărit stabilirea condițiilor optime pentru analiza cromatografică, respectiv găsirea coloanelor celor mai eficace pentru separarea componentelor din concentrate în α- și γ-picolină. Concentratele menționate fiind amestecuri complexe, era necesară separarea componentelor principale de alte baze piridice rezultate în procesul de sinteză, precum și de compușii nereacționați.

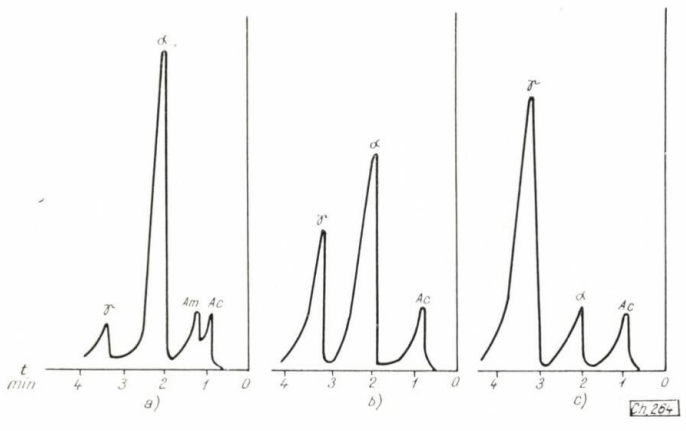


Fig. 1. Cromatogramele diverselor fracțiuni de distilare a produselor de la sinteza picolinei:
a — fracțiunea 120—128°C; *b* — fracțiunea 128—138°C; *c* — fracțiunea 138—144°C; *Ac* — acetaldehida; *Am* — amoniacul; α—alfa picolina; γ—gama picolina.

Partea experimentală

a. Aparatura: a fost utilizat în acest scop un cromatograf în fază de vapori « W. Giede GCHF—18 » cu detecție bazată pe variația conductibilității termice și înregistrare automată a curbelor cromatografice cu ajutorul unui milivoltmetru înregistrator. Temperatura coloanei și a detectorului au fost menținute constant la 150°C; încălzirea termorezistențelor traductorului s-a realizat cu un curent de 150 mA.

Tabela 1

Compusul	V_0, ml/min	t_R, s	V_R, ml
Acetaldehidă	8,5	54	459,0
Amoniac	8,5	75	637,5
α-picolină	8,5	120	1 020,0
γ-picolină	8,5	202	1 717,0

Introducerea probei lichide în coloane s-a efectuat prin injectare cu o seringă obișnuită de 1 ml. Cantitatea de probă introdusă era în toate determinările constantă și egală cu capacitatea unui ac de seringă nr. 18 (aproximativ 5μl/l).

b. Coloana: în scopul stabilirii condițiilor optime de analiză a amestecurilor arătate au fost încercate patru tipuri de coloane:

1) o coloană umplută cu Celit-545 impregnat cu 10% glicerină (lungimea coloanei 2 m; diametrul interior 4 mm);

2) o coloană umplută cu Celit-545 impregnat cu 10% glicerină (lungimea coloanei 4 m; diametrul interior 4 mm);

3) o coloană cu Celit-545 impregnat cu 10% trietanolamină (lungimea coloanei 2 m; diametrul interior 4 mm);

4) o coloană cu diglicerină 8,5% pe Celit-545 (lungimea coloanei 2 m; diametrul interior 4 mm).

Din studiul timpilor și volumelor de reținere obținuți cu aceste coloane a reieșit că pentru scopul urmărit se pretează numai coloana 4.

Pentru determinarea volumelor de reținere au fost folosite componente pure, precum și diverse amestecuri sintetice și cele rezultate în diferite stadii de separare în instalația experimentală.

În tabela 1 sînt prezentate volumele de reținere a derivaților metilpiridinici în prezență de acetaldehidă și amoniac pe o coloană de Celit-545 impregnat cu diglicerină 8,5% (lungimea coloanei 2 m; diametrul interior 4 mm).

Tabela 2

Nr. crom.	Amestec (proporție)	Găsit			Eroare		
		acetaldehidă	α-picolină	γ-picolină	acetaldehidă	α-picolină	γ-picolină
61	α- și γ-picolină (1:1)	—	49,3	50,7	—	−0,7	+0,7
62	α- și γ-picolină (1:1)	—	51,4	48,6	—	+1,4	−1,4
63	α- și γ-picolină (1:1)	—	50,2	49,8	—	+0.2	−0,2
64	α- și γ-picolină (7:3)	—	70,0	30,0	—	0	0
65	α- și γ-picolină (7:3)	—	71,1	28,9	—	+1,1	−1,1
69	α- și γ-picolină (3:7)	—	29,0	71,0	—	−1,0	+1,0
70	α- și γ-picolină (3:7)	—	30,0	70,0	—	0	0
80	Acetaldehidă, α- și γ-picolină (2:3:5)	18,2	33,5	48,3	−1,8	+3,5	−1,7
82	Acetaldehidă, α- și γ-picolină (2:3:5)	21,2	31,3	47,5	+1,2	+1,3	−2,5
83	Acetaldehidă, α- și γ-picolină (2,5:2,5:5)	24,5	24,6	50,9	−0,5	−0,4	+0,9
84	Acetaldehidă, α- și γ-picolină (2,5:2,5:5)	26,3	22,6	51,1	+1,3	−2,4	+1,1
85	Acetaldehidă, α- și γ-picolină (2,5:2,5:5)	23,6	25,2	51,2	−1,4	+0,2	+1,2

Tabela 3

Nr. crom.	Amestec de analiză	Compoziția, %			
		acetaldehidă	amoniac	α-picolină	γ-picolină
92	Fracțiunea α (120—128°C)	7,4	9,4	73,6	9,6
93	Fracțiunea α (120—128°C)	6,7	9,1	75,7	8,5
96	Fracțiunea α și γ (128—138°C)	10,5	—	59,8	29,7
97	Fracțiunea α și γ (128—138°C)	10,9	—	59,4	29,7
94	Fracțiunea γ (138—144°C)	7,4	—	8,8	83,8
95	Fracțiunea γ (138—144°C)	7,2	—	8,6	84,2

Volumul de reținere V_R este definit după ecuația cunoscută:

$$V_R = V_0 \cdot t_R$$

în care:

V_0 este debitul de gaze, ml/min, măsurat la ieșirea din detector;

t_R — timpul scurs de la introducerea probei pînă la apariția maximului cromatografic respectiv exprimat în s.

c. Condițiile de lucru

— eluantul: hidrogen;

— coloana: diglicerină 8,5% pe Celit-545; lungimea coloanei 2 m; diametrul interior 4 mm;

— temperatura coloanei: + 150°C;

— presiunea înainte de coloană: 0,9 kg/cm²;

— debitul gazului: 8,5 ml/min;

— încălzirea traductor: 150 mA;

— sensibilitatea înregistratorului: 5;

— viteza de înaintare a hîrtiei: 600 mm/h.

Studiul separării cromatografice a picolinelor s-a efectuat atît pe amestecuri artificiale cu compoziție cunoscută cît și, ulterior, pe diverse fracțiuni picolinice obținute în procesul de separare prin fracționare în stația experimentală.

Estimarea cantitativă a rezultatelor s-a făcut prin planimetrarea ariilor de sub maximele cromatografice, fără nici o corecție, acestea putînd fi considerate ca proporționale cu concentrațiile molare. Abaterile rezultate se înscriu în limita erorilor care intervin în măsurarea ariilor, în stabilirea punctului de zero și în reproductibilitatea asigurată de aparat.

În tabela 2 sînt trecute cîteva rezultate obținute pe amestecuri cu compoziție și concentrație cunoscute, efectuate cu scopul de a se verifica proporționalitatea dintre ariile de sub maximele cromatografice și concentrațiile molare ale componentelor luate în amestec, precum și gradul de reproductibilitate a rezultatelor pe una și aceeași coloană.

Rezultatele analizelor diverselor fracțiuni obținute într-o instalație experimentală a Institutului Chimigaz, Secția Rîșnov, efectuate prin metoda descrisă sînt redate în tabela 3 și în cromatogramele din figura 1.

Observații: fracțiunea obținută prin distilare la o temperatură mai ridicată de 144°C conține în afară de γ-picolină și o cantitate mică de α-picolină și metiletilpicolină, precum și o serie întreagă de baze piridice și rășini care împiedică determinarea și degradează eficacitatea coloanei.

Concluzii

Separarea cromatografică a α- și γ-picolinei în prezența acetaldehidei și amoniacului este posibilă pe o coloană de diglicerină impregnată pe Celit. Reproductibilitatea rezultatelor este satisfăcătoare; erorile de analiză se încadrează în limita erorilor admise. Durata unei analize este de circa 6—7 min.

Analiza descrisă poate fi utilizată cu succes la controlul procesului de sinteză a picolinei din acetaldehidă și amoniac.

Bibliografie

1. Reze, V. și Stajgr, V. Utilizarea cromatografiei de gaze la separarea picolinelor și a produșilor lor de oxidare. În: Chemicky Prumysl, nr. 8, aug. 1961, p. 413.
2. Keulemans, A. M. Gas-Chromatographie Verlag Chemie G.m.b.H. Weinheim, 1959.

Lucrarea a fost efectuată în cadrul Institutului Chimigaz — Mediaș

E. Grünwald şi Cs. Várhelyi

Studii asupra folosirii combinaţiilor complexe cobalt (III)- şi crom (III)-amminice ca adaosuri de luciu în băile de nichelare

În ultimele două decenii au apărut în literatura de specialitate cîteva lucrări care tratează posibilităţile aplicării combinaţiilor complexe cobalt (III)- şi crom (III)-amminice în scopuri galvanotehnice. Astfel s-a constatat că sărurile crom (III)-amminice, $[Cr(NH_3)_6]Cl_3$, $[Cr(NH_3)_5Cl]Cl_2$, $[Cr(en)_3]Cl_3$ şi $[Cr(uree)_6]Cl_3$ dau rezultate foarte slabe în băile de cromare [1, 2]. Din soluţia sărurilor $[Co(en)_3]Cl_3$ şi $[Co(pn)_2Cl_2]Cl$ (*en* — etilendiamină, *pn* — propilendiamină) s-au obţinut depuneri metalice lucioase, bine aderente [3, 4].

Date referitoare la întrebuinţarea combinaţiilor menţionate ca adaosuri de luciu la diferite băi galvanice (baie de nichelare, de zincare etc.) nu se găsesc în literatura de specialitate.

În lucrarea de faţă s-a studiat sistematic influenţa unei serii de combinaţii complexe cobalt (III)- şi crom (III)-amminice asupra funcţionării băilor de nichelare.

Procesul de depunere galvanică s-a urmărit cu ajutorul celulei Hull [5]. Celula Hull este o instalaţie de galvanizare foarte micşorată, cu ajutorul căreia se poate determina uşor

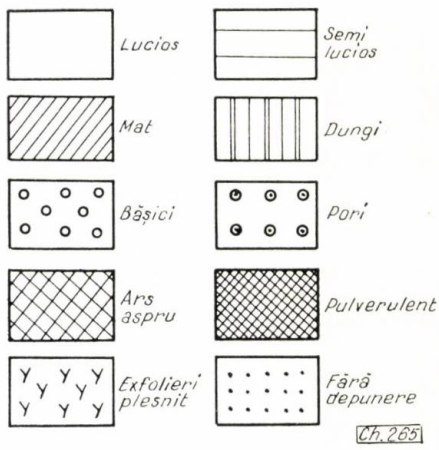


Fig. 1.

Tabela 1

A. CATIONI COMPLECŞI POLIVALENŢI

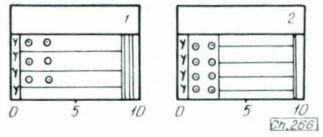
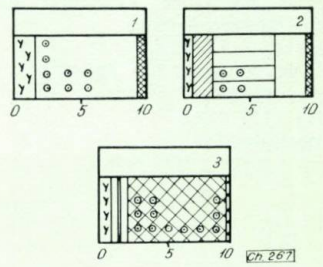
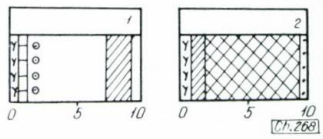
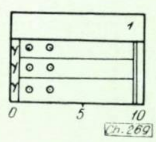
Nr. crt.	Regimul de lucru	Denumirea şi cantitatea substanţei pentru formarea luciului	Rezultatele obţinute în celula Hull	Observaţii
1	55°C 3 A 10 min	$[Co(NH_3)_6]Cl_3$ [7] 0,1 g/l 0,2 g/l		Depuneri mate şi la densităţi de curent scăzute
2	55°C 3 A 10 min	$[Co(en)_3]Cl_3$ [8] 0,1 g/l 0,2 g/l 0,3 g/l		Depuneri lucioase cu pittinguri. Peste 0,1 g/l depunerea este semilucioasă
3	59°C 3 A 10 min	$[Cr(en)_3]Cl_3$ [9] 0,1 g/l 0,2 g/l		Depunere lucioasă între 2 şi 10 A/dm²
4	57°C 3 A 10 min	$[(H_3N)_5-Co^{III}-(O_2)-Co^{IV}-(NH_3)_2](SO_4)_2 \cdot HSO_4 \cdot 3H_2O$ [10] 0,1 g/l		Depunere semilucioasă, cu pittinguri, la densităţi ridicate de curent

Tabela 2

B. CATIONI COMPLECŞI MONOVALENŢI

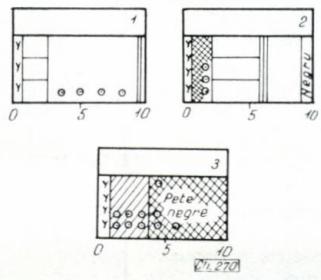
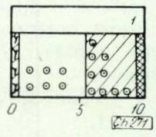
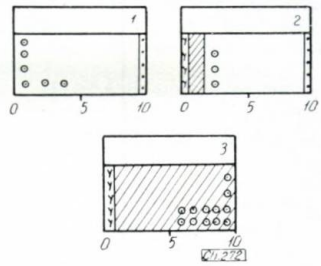
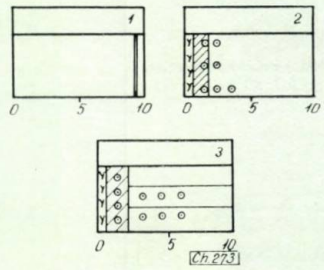
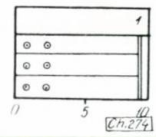
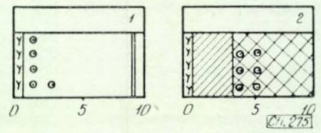
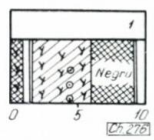
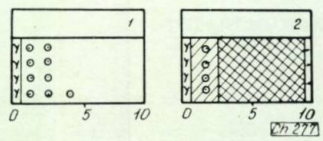
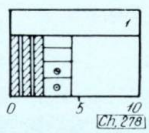
Nr. crt.	Regimul de lucru	Denumirea şi cantitatea substanţei pentru formarea luciului	Rezultatele obţinute în celula Hull	Observaţii
5	57°C 3 A 10 min	*cis*-$[Co(en)_2(NO_2)_2]NO_3$ [11] 0,1 g/l 0,2 g/l 0,3 g/l		Depuneri lucioase. Peste 0,2 g/l depuneri impurificate
6	60°C 3 A 10 min	*trans*-$[Co(en)_2Cl_2]Cl$ [12] 0,1 g/l		Depuneri lucioase la densităţi de curent ridicate
7	57°C 3 A 10 min	*cis*-$[Co(en)_2Cl_2]Cl$ [13] 0,1 g/l 0,2 g/l 0,3 g/l		Depuneri lucioase pînă la un conţinut de 0,2 g/l substanţă. La 0,3 g/l depunerea este friabilă, întunecată
8	58°C 3 A 10 min	$[Co(en)_2CO_3]Cl$ [14] 0,1 g/l 0,2 g/l 0,3 g/l		Depuneri ireproşabile. Peste 0,3 g/l depunerea este semilucioasă
9	62°C 3 A 10 min	$[Co(NH_3)_4CO_3]_2SO_4$ [15] 0,1 g/l		Depunere semimată
10	55°C 3 A 10 min	$[Co(DH)_2(NH_3)_2]Cl$ [16] 0,1 g/l 0,2 g/l		Depunere lucioasă. Peste 0,1 g/l depunerea este mată şi arsă
11	62°C 3 A 10 min	$[Co(DH)_2(\alpha\text{-naftilamină})_2]OOC{-}CH_3$ [17] 0,015 g/l		Depunere friabilă neagră
12	55°C 3 A 10 min	*trans*-$[Cr(en)_2(SCN)_2]SCN$ [18] 0,1 g/l 0,2 g/l		Depuneri lucioase la 0,1 g/l substanţă

Tabela 3

C. NEELECTROLIT

Nr. crt.	Regimul de lucru	Denumirea şi cantitatea substanţei pentru formarea luciului	Rezultatele obţinute cu celula Hull	Observaţii
13	60°C 3 A 10 min	$[Co(NH_3)_2(NO_2)_3]$ [19] 0,1 g/l		Depunere semimată

densitatea-limită de curent corespunzătoare zonelor depunerilor lucioase şi zonei de lucru.

Cu ajutorul acestei celule se produce o depunere metalică pe un catod, care este aşezat în mod special faţă de anod. Din această cauză densitatea de curent se variază în diferitele puncte situate de-a lungul catodului. În urma acestui fapt se pot determina, într-o singură experienţă rapidă, condiţiile optime pentru funcţionarea băilor galvanice.

Celula Hull are un volum de 267 ml; 1 g adaos în acest volum corespunde unei concentraţii de 3,7 g/l.

Din cauza distanţelor diferite dintre anod şi părţile suprafeţei catodului, depunerea galvanică nu este uniformă, deoarece densitatea de curent este mai mare la părţile apropiate de anod ale catodului şi scade treptat spre partea inferioară.

Formula generală după care se poate calcula densitatea maximă sau minimă de curent corespunzătoare depunerilor ireproşabile a fost dedusă de H u l l şi Mac I n t y r e [5, 6].

Partea experimentală

Experienţele de nichelare s-au efectuat cu o baie de nichel cu compoziţia următoare:

$NiSO_4 \cdot 7H_2O$	350 g/l;
NaCl	20 g/l;
H_3BO_3	35 g/l;
Zaharină	3,3 g/l.

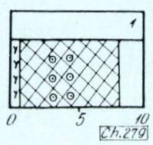
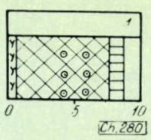
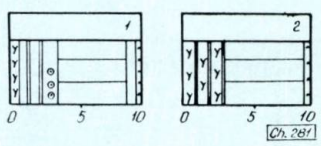
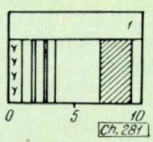
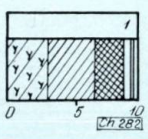
Combinaţiile complexe au fost adăugate la această baie în cantităţi mici: 0,1—0,3 g/l.

Dintre complecşii de cobalt (III) şi de crom (III) s-au examinat combinaţii cu cationi complecşi polivalenţi şi monovalenţi, cu anioni trivalenţi şi monovalenţi, precum şi cu un neelectrolit.

Placa catodică a avut dimensiunile 100 × 70 × 0,5 mm şi a fost confecţionată din alamă. Placa a fost degresată electrolitic timp de 1/2 min şi spălată cu apă. După această operaţie a fost decapată cu HCl (1 : 1) şi spălată din nou cu apă.

Tabela 4

D. ANIONI COMPLECŞI

Nr. crt.	Regimul de lucru	Denumirea şi cantitatea substanţei pentru formarea luciului	Rezultatele obţinute cu celula Hull	Observaţii
14	57°C 3 A 10 min	$NH_4[Cr(NH_3)_2(SCN)_4]$ [26], [20] 0,1 g/l		Depuneri friabile arse
15	57°C 3 A 10 min	$K_3[Cr(SCN)_6]$ [21] 0,1 g/l		Depuneri friabile arse
16	55°C 3 A 10 min	$NH_4[Co(NH_3)_2(NO_2)_4]$ [22] 0,1 g/l 0,2 g/l		Depuneri semilucioase. La densităţi de curent ridicate depunerea este friabilă
17	55°C 3 A 10 min	$H[Co(DH)_2(NO_2)_2]$ [16] 0,1 g/l		Depuneri necorespunzătoare
18	55°C 3 A 10 min	$H[Co(DH)_2(SCN)_2]$ [23] 0,1 g/l		Depuneri necorespunzătoare

Modul de lucru cu celula Hull

După ce se introduce în celulă electrolitul respectiv cu un volum de 267 ml, aceasta se aşază într-o baie de apă a cărei temperatură este cu 2—3°C mai ridicată decît temperatura de lucru. Se conectează anodul, iar placa catodică se aşază în electrolit şi se conectează imediat la polul negativ.

După terminarea experienţei se deconectează prima dată polul negativ şi se scoate placa catodică.

Se măsoară distanţa dintre marginea stîngă a plăcii catodice şi terminaţia zonelor depunerilor lucioase, după care se caută densitatea de curent corespunzătoare distanţei. Aceste densităţi de curent fiind valori-limită, utilizarea lor în practică produce depuneri imperfecte.

Din acest motiv se recomandă a se forma din ambele valori-limită o valoare medie, care dă rezultate optime în practică.

Rezultatele experienţelor cu celula Hull se pot reţine cu ajutorul unor simboluri simple după cum se vede şi din figura 1.

Reproducerea fotografică a rezultatelor este mult mai dificilă.

Rezultatele cercetărilor autorilor sînt redate în tabelele 1—4. Din tabele rezultă regimul de lucru, denumirea şi concentraţia complexului şi reprezentarea grafică a măsurătorilor cu celula Hull.

Concluzii

După cum reiese din rezultatele obţinute, majoritatea cationilor complecşi au un efect pozitiv pentru formarea luciului pînă la o cantitate de 0,1 g/l, indiferent de natura atomului central Co sau Cr.

Depuneri ireproşabile s-au obţinut la densităţi de curent între 0,5 şi 7 A/dm^2.

Peste concentraţia de 0,1 g/l complecşii cobalt III- şi crom III-amminici se comportă în băi de nichelare ca impurităţi şi provoacă deranjări în procesul de galvanizare. Depunerile devin friabile la densităţi de curent ridicate (peste 3 A/dm^2) şi apar dungi negre şi pori la densităţi de curent scăzute (sub 2—3 A/dm^2).

Dintre combinaţiile studiate efectul cel mai pronunţat asupra formării luciului l-au avut unele săruri din clasa diacidotetraaminelor, ca, de exemplu *cis*-[Co(*en*)$_2$Cl$_2$]Cl «violeo-sare» şi [Co(*en*)$_2$CO$_3$]Cl, care pot fi întrebuinţate pînă la o concentraţie de 0,2 g/l.

Este interesant faptul că complecşii amoniacali au un efect mult mai scăzut asupra formării luciului decît derivaţii etilendiaminei.

Ar fi interesant să se studieze influenţa complecşilor cu liganzi voluminoşi polidentaţi, ca, de exemplu, etilendiamino-bis-acetilacetonă (*ec*) în combinaţiile [Co(*ec*)(NH$_3$)$_2$]Cl, [Co(*ec*)(*Py*)$_2$]Cl, acidul etilendiamintetraacetic, 1,2,3-tri-aminopropanul, tripiridilul etc.

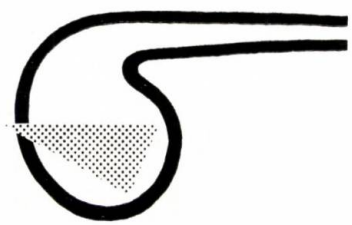
Este foarte posibil că proprietăţile chimice şi factorii energetici ai liganzilor au efect asupra formării luciului.

Cercetările arată că anionii complecşi $Co(NH_3)_2(NO_2)_4^-$, $Co(DH)_2(NO_2)_2^-$, $Co(DH)_2(SCN)_2^-$, $Cr(NH_3)_2(SCN)_4^-$, $Cr(SCN)_6^{3}$ (*DH* — dimetilglioximă) dau rezultate negative în problema studiată.

I.I.S. Armătura-Cluj,
Catedra de chimie anorganică şi analitică,
Universitatea Babeş-Bolyai — Cluj

Bibliografie

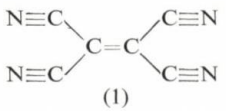
1. Parry, Swann, Bailar, K. În: Trans. Electrochem. Soc. **92**, 1947, p. 507.
2. Kramer, Swann şi Bailar, K. În: Trans. Electrochem. Soc. **90**, 1946, p. 55.
3. Soderberg, Pimmer şi Baker. În: Trans. Electrochem. Soc. **80**, 1941, p. 579.
4. Brokmann şi Nowlen. În: Trans. Electrochem. Soc. **69**, 1936, p. 553.
5. Nohse, W. Die Prüfung galvanischer Bäder mit der Hull Zelle Saulgau (Wttbg.) 1958.
6. Roggendorf, W. Praktische Galvanotechnik, Saulgau (Wttbg.) 1958.
7. Brauer, G. Handbuch der präparativen anorganischen Chemie, Stuttgart, 1954, p. 702.
8. Werner, A. În: Berichte dtsch. Chem. Ges. **45**, 1912, p. 121.
9. Pfeiffer, P. În: Berichte dtsch. Chem., Ges. **37**, 1904, p. 4 277.
10. Gleu, K. şi Rehm. În: Z. anorg. Chem. **237**, 1938, p. 79.
11. Werner, A. Humphrey. În: Berichte dtsch. Chem. Ges. **34**, 1901, p. 1 719.
12 Jörgensen, S. M. În: Jurn. prakt. Chem. **39**, nr. 2, 1889, p. 1.
13. Jörgensen, S. M. În: Jurn. prakt. Chem. **41**, nr. 2, 1890, p. 440.
14. Werner, A. În: Liebigs Ann. d. Chem. **386**, 1912, p. 1.
15. Ciugaev, A. În: Berichte dtsch. Chem. Ges. **41**, 1908, p. 2 226.
16. Jörgensen, S. M. În: Z. anorg. Chem. **2**, 1892, p. 281.
17. Ripan, R., Várhelyi, Cs. şi Böhm, B. În: Studii şi cercetări chimie, Cluj, **12**, 1962, (în curs de publicare).
18. Pfeiffer, P. În: Z. anorg. Chem. **29**, 1902, p. 113.
19. Jörgensen, S. M. În: Z. anorg. Chem. **17**, 1898, p. 455.
20. Dakin, H. Organic Syntheses, **15**, 1935, p. 74.
21. Roesler, J. În: Liebigs Ann. d. Chem. **141**, 1867, p. 185.
22. Erdmann. J. prakt. Chem. **97**, nr. 1, În: 1866, p. 385.
23. Ablov, A. V. şi Sîrzova, G. P. Jurn. obşcei himii **25**, 1955, p. 1 304.



Chimia tetracian-etilenei și a compușilor înrudiți

Hidrocarburile substituite cu mai multe grupe nitrilice, dintre care cea mai cunoscută este tetracian-etilena, alcătuiesc o nouă clasă de compuși organici, cu proprietăți deosebit de interesante. Din cauza cumulării grupelor nitrilice electrofile, hidrocarburile reacționează foarte ușor cu diferiți compuși chimici, iar atomii de hidrogen, situați în vecinătatea grupelor nitrilice sau cianvinilice, disociază ușor, imprimînd acestor compuși un caracter pronunțat acid.

Tetracian-etilena (1), descoperită în anul 1958, se prezintă sub formă de substanță incoloră, cristalizată, cu p.t. 198 —200°C, avînd formula chimică brută C_6N_4 și formula structurală:

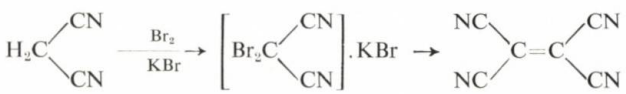


(1)

Tetracian-etilena este termostabilă, poate fi sublimată, fără descompunere la 600°C, și se descompune la 1 000°C. Într-o atmosferă umedă ea degajă acid cianhidric.

Drept materie primă pentru sinteza tetracian-etilenei se întrebuințează dinitrilul acidului malonic.

Metodele de obținere a tetracian-etilenei, cu ajutorul diclorurii de sulf sau a clorului, dau randamente scăzute (17, respectiv 31%). Din acest motiv, în prezent se lucrează după următoarea metodă: dinitrilul acidului malonic (2) se bromurează cu brom elementar, într-o soluție apoasă de bromură de potasiu; complexul dinitrilului acidului dibrom-malonic cu bromura de potasiu (3), care se formează, se fierbe apoi timp de opt ore în benzen, în prezența cuprului fin divizat:



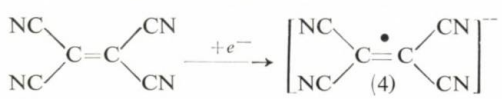
(2) (3) (1)

Produsul se obține cu un randament de aproximativ 60%.

Tetracian-etilena este prima hidrocarbură olefinică percianurată; pînă în prezent nu s-au cunoscut decît acetilene percianurate, și anume dician-acetilena și dician-diacetilena.

Din cauza caracterului electrofil foarte pronunțat, tetracian-etilena este atacată de compușii nucleofili, este accesibilă reacției dienice și altor reacții de adiție și este un agent de oxidare.

Cu ocazia oxidării unui compus, ea se transformă în radicalul anionic corespunzător (4):

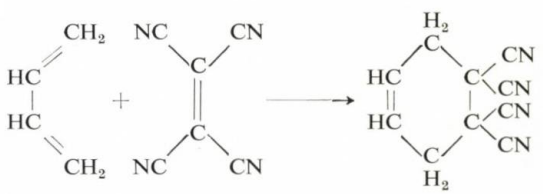


(4)

Prin măsurarea potențialului redox s-a putut calcula că acest radical este favorizat din punct de vedere termodinamic, din care cauză el este mai stabil decît molecula neutră.

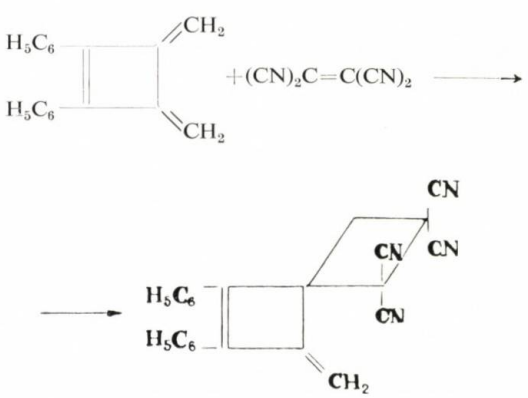
Tetracian-etilena are rolul unui acceptor de electroni față de compușii care au un exces de electroni, ca, de exemplu, hidrocarburile aromatice, și formează cu aceștia compuși complecși, intens colorați. Complexul cu benzen are culoarea galbenă, cel cu xilen este portocaliu, iar cel cu mezitilenă este roșu. Din cauza formării acestor complecși, tetracian-etilena poate fi folosită în cromatografie ca reactiv pentru hidrocarburile aromatice.

Tetracian-etilena reacționează la temperatura camerei cu 1,3-diene, ca, de exemplu, butadiena, izoprenul, cloroprenul etc., și formează 1,4-aductele respective. Din butadienă (5) și tetracian-etilenă se formează derivatul ciclohexenic tetracianat (6):

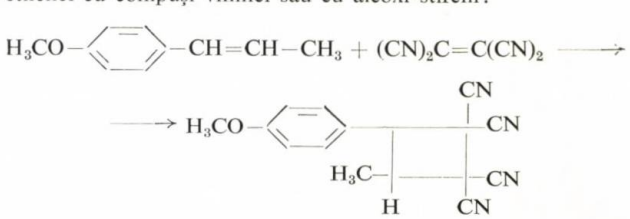


(5) (6)

Cu anumite 1,3-diene ciclice se formează tetracian-ciclobutane biciclice, spiranice:

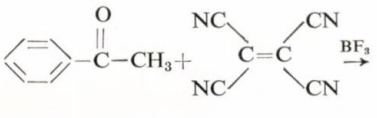


Se formează, de asemenea, ciclobutane prin reacția tetracian-etilenei cu compuși vinilici sau cu alcoxi-stireni:

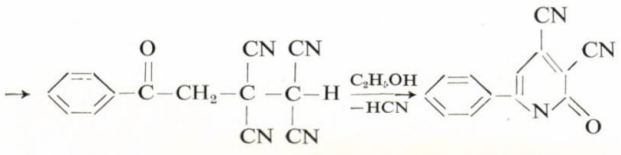


Cetonele cu un atom de hidrogen mobil în poziție reacționează cu teracian-etilena în prezența trifluorurii de bor sau

a argintului foarte fin divizat, prin formarea cetonelor tetracian-propanice (8), care se transformă la încălzire în soluţie etanolică în piridone substituite (9). Reacţia cu acetofenona (7) decurge în modul următor:



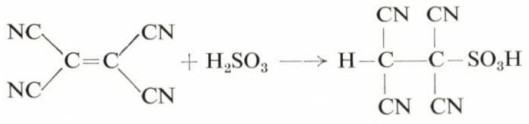
(7)



(8) (9)

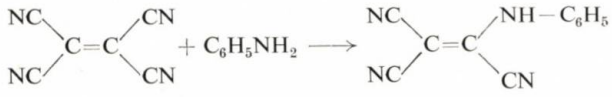
Cetonele tetracian-propionice au un caracter puternic acid, datorită atomului de hidrogen disociabil, situat între două grupe cianice.

Prin adiţia acidului sulfuros se formează acidul sulfuric al tetracian-etanului (10):



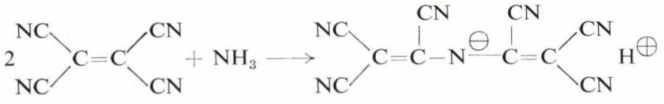
(10)

Tetracian-etilena reacţionează cu amine primare sau secundare aromatice sau alifatice prin formarea *N*-trician-vinil-aminelor (11):



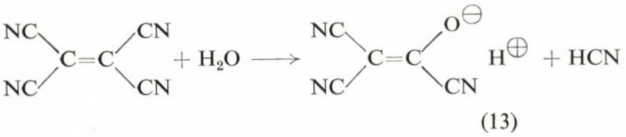
(11)

Două molecule de tetracian-etilenă reacţionează cu o moleculă de amoniac, formînd 1,1,2,4,5,5-hexacian-3-azapentadienă (12) şi un acid tare monobazic:



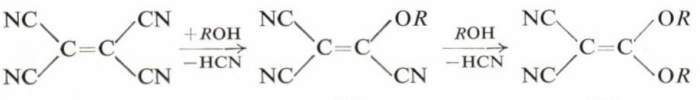
(12)

La hidroliza tetracian-etilenei în mediu neutru sau slab acid se formează trician-etanolul (13), un acid tare, care nu poate fi izolat decît sub formă de săruri:



(13)

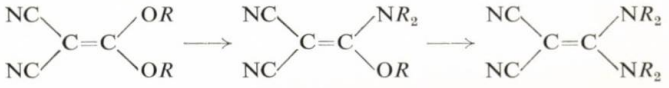
Una sau două grupe nitrilice pot fi înlocuite în tetracian-etilenă cu grupe alcoxilice, cu ajutorul unui alcool, în prezenţa ureei. Se formează compuşi alcoxi-trician-vinilici (14), respectiv dician-centenacetali (15):



(14) (15)

Rolul ureei în aceste sinteze nu este elucidat; se pare, însă, că trician-etilena formează un compus complex cu ureea, avînd rolul unui produs intermediar.

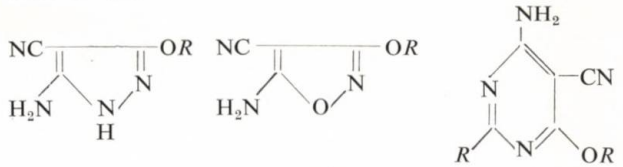
Dician-cetenacetalii reacţionează uşor cu aminele organice primare şi secundare. Cu amoniac se pot obţine eteri dician-aminovinilici (16), respectiv dician-diaminoetilene (17):



(16) (17)

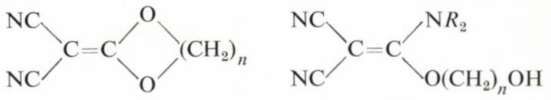
Dician-etilenele substituite cu grupe aminice sînt întrebuinţate ca aditivi pentru lubrifianţi şi ca acceleratori de vulcanizare.

Hidrazina şi hidroxilamina înlocuiesc numai o singură grupă alcoxilică a dician-cetenacetalilor şi formează, prin ciclizare concomitentă, cian-alcoxi-pirazole (18), respectiv cian-alcoxi-aminoizoxazole (19); cu amidinele se formează pirimidine substituite (20):



(18) (19) (20)

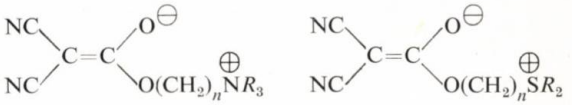
Dician-cetenacetalii ciclici (21) se obţin din tetracian-etilenă cu glicoli:



(21) (22)

Aceştia reacţionează cu amoniac sau cu amine primare şi secundare şi formează dician-oxalcoxi-vinilamine (22).

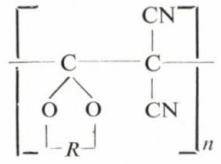
Cu amine terţiare, acetalii ciclici formează compuşi amfoteri, sub formă de săruri interne (23); compuşi similari pot fi obţinuţi cu dialchilsulfuri (24):



(23) (24)

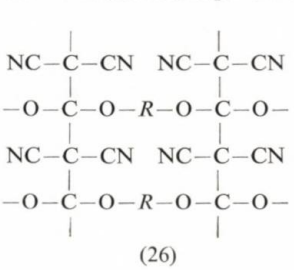
Compuşii de tip (23) pot fi folosiţi ca agenţi de antistatare pentru fibrele hidrofobe, iar dialchilsulfurile, din cauza fluorescenţei, — la detectarea razelor γ şi Roentgen.

Dician-cetenacetalii ciclici pot fi folosiţi ca monomeri la obţinerea compuşilor macromoleculari termoplastici (25). Aceştia sînt similari cauciucului şi se întrebuinţează ca adezivi. Ei au următoarea formulă structurală:



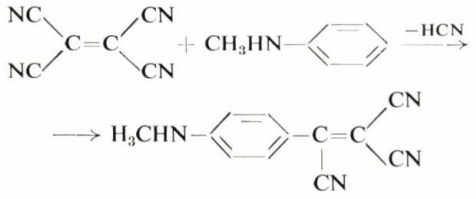
(25)

Prin scindarea ciclului acetalic se formează compuşi de tip mixt, polieterici, reticulaţi (26), insolubili şi infuzibili, care pot fi folosiţi ca material electroizolant pentru diverse aparate electrice:



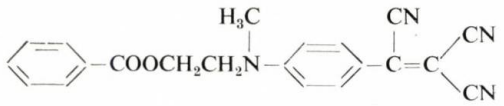
(26)

O grupă nitrilică poate fi eliminată din tetracian-etilenă cu ajutorul aminelor secundare aromatice, prin formarea compușilor trician-vinilici (27). Spre deosebire de aminele alifatice secundare, trician-vinilarea are loc în poziție para față de atomul de azot, și nu la nivelul acestuia:



(27)

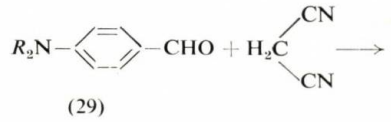
Acești compuși sînt intens colorați și servesc la vopsirea fibrelor poliacrilnitrilice și poliesterice, avînd nuanțe luminoase de portocaliu, roșu și albastru. Un colorant roșu de foarte bună calitate din această grupă are următoarea formulă structurală (28):



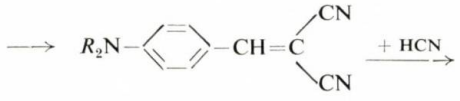
(28)

Este de remarcat că acești coloranți pot fi sintetizați și pe altă cale, fără folosirea tetracian-etilenei.

De exemplu, o alchilaminobenzaldehidă (29) se condensează cu dinitrilul acidului malonic; la legătura dublă a produsului de condensare (30) se adiționează acid cianhidric și compusul trician-etanic (31), care s-a format, se dehidrogenează cu ajutorul tetraacetatului de plumb în trician-vinilamină (32) colorată:



(29)

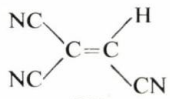


(30)

(31) (32)

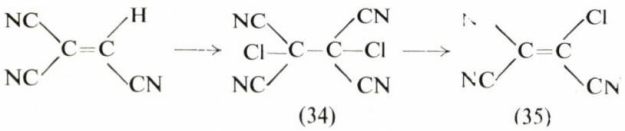
Compuși similari, cu proprietăți de coloranți, se formează de asemenea prin trician-vinilarea fenilhidrazinelor. Compuși trician-vinilici pot fi obținuți și cu alți compuși nucleofili aromatici sau heterociclici, ca, de exemplu, fenantrenul, fenolii substituiți, pirolul, indolul etc.

Trician-etilena (33) este foarte similară din punct de vedere chimic tetracian-etilenei:



(33)

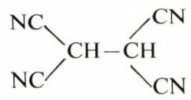
Ea poate fi sintetizată din cian-acetat de etil, în cinci etape. Trician-etilena reacționează, în general, mai puțin energic decît tetracian-etilena. Prin clorurare, folosind drept catalizator clorură de tetrametil-amoniu, se formează diclor-trician-etilenă (34), care poate fi dehidroclorurată, cu ajutorul trimetil-aminei, în clorură de trician-vinil (35):



(34) (35)

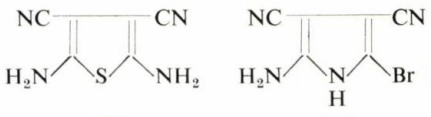
Clorura de trician-vinil este, de asemenea, similară din punct de vedere chimic cu tetracian-etilena. Ea reacționează mai puțin energic cu diene, formează, însă, mult mai ușor derivați trician-vinilici, probabil din cauză că ionul de clor se scindează mai ușor decît grupa —CN.

Prin reducerea tetracian-etilenei cu hidrogen, acid iodhidric, hidrogen sulfurat, mercaptani etc., se formează tetracian-etanul (36), o substanță solidă, cu p.t. = 165—170°C:

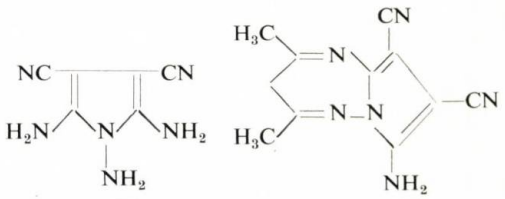


(36)

Tetracian-etanul este un acid bibazic, avînd tăria acizilor minerali, care formează atît săruri acide cît și neutre. El adiționează hidrogen sulfurat, acid bromhidric, bisulfit de sodiu etc. prin formarea compușilor heterociclici complet substituiți, ca, de exemplu, diamino-dician-tiofenul (37), amino-brom-dician-pirolul (38) etc. Cu hidratul de hidrazină se formează triamino-dician-pirolul (39), care, la condensare cu 1,3-dicetone, formează pirolo-triazepine (40):



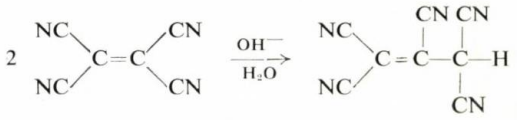
(37) (38)



(39) (40)

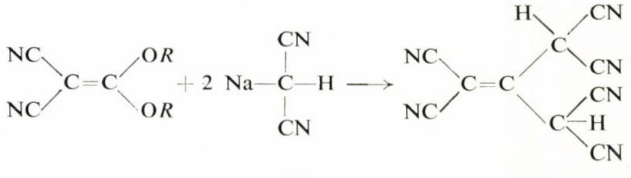
O grupă interesantă formează hidrocarburile policianate. Acestea disociază ioni de hidrogen din molecula lor și se comportă ca acizii tari, comparabili cu acizii minerali. Mulți dintre ei, ca, de exemplu, cianoformul; 1,1,3,3-tetracian-propena; 1,1,2,3,3-pentacian-propena; 2-clor-1,1,3,3-tetracian-propena; 1,1,5,5-tetracian-pentadiena; 1,1,2,6,7,7-hexacian-heptatriena etc. disociază complet în soluție apoasă și formează săruri stabile cu metalele și cu ionul de amoniu. Acizii liberi pot fi obținuți din sărurile respective cu ajutorul schimbătorilor de ioni. Unii dintre acești ioni sînt intens colorați; de exemplu sărurile 1,1,2,6,7,7-hexacian-heptatrienei sînt colorate în albastru-închis.

Multe dintre hidrocarburile polinitrilice pot fi obținute din tetracian-etilenă. Prin hidroliza alcalină a acesteia se formează, prin mai multe etape intermediare și prin scindare de acid cianhidric și bioxid de carbon, 1,1,2,3,3-pentacian-propena (41):



(41)

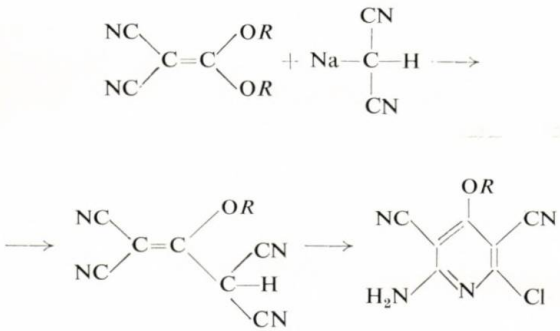
Sinteza 2-dician-metilen-1,1,3,3-tetracian-propanului (43) a fost realizată prin condensarea dinitrilului sodat al acidului malonic (42) cu dician-cetenacetali:



(42) (43)

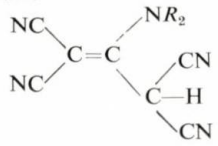
Acesta este un acid bibazic, care poate fi folosit la întărirea emulsiilor fotografice, ca tanant sau ca material fluorescent pentru tuburi de televiziune.

Prin condensarea dician-cetenacetalilor cu o moleculă de dinitril malonic sodat se formează tetracian-propene (44), care pot fi transformate, prin ciclizare cu acid clorhidric, în piridine complet substituite (45):



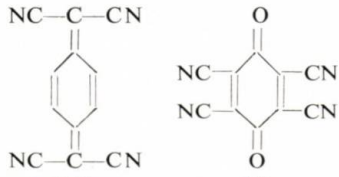
(44) (45)

Grupa alcoxi din tetracian-alcoxi-propene poate fi înlocuită cu grupe aminice. Se formează tetracian-amino-propene (46), ale căror săruri pot fi folosite ca pigmenți fluorescenți pentru diferite scopuri:



(46)

Drept compuși aromatici polinitrilici sînt de menționat 7,7,8,8-tetracian-chinodimetanul (47) și tetracian-chinona (48):



(47) (48)

Tetracian-chinodimetanul formează un radical anionic cu proprietăți semiconductoare. Tetracian-chinona este un Lewis-acid (π-acid) foarte puternic și un agent de oxidare foarte energic, care se reduce chiar în prezența apei în hidrochinonă.

Toxicitatea comparativă a unor acceleratori de vulcanizare

În U.R.S.S. s-au făcut cercetări experimentale cu privire la toxicitatea unor noi acceleratori de vulcanizare în comparație cu Captaxul (2-mercaptobenztiazolul) și cu Tiuramul (disulfura de tetrametiltiuram).

Acceleratorii studiați sînt BTMA, Santocure și Santocure-m; aceștia au aceeași stare de agregare ca și substanțele folosite ca etalon de comparație, sînt folosiți în același mod și, prin urmare, prezintă aceleași căi de pătrundere în organism.

Din experiențele făcute pe animale pentru stabilirea toxicității s-a stabilit că BTMA tehnic este cel mai toxic și, după aceea, Tiuramul. BTMA pur este mai toxic decît Captaxul, dar mai puțin toxic decît Tiuramul. Produsul Santocure este puțin toxic. Toxicitatea ridicată a BTMA tehnic în comparație cu cel pur se datorește unor rășini pe care le conține ca impurități.

Intoxicațiile acute făcute la animale cu acești acceleratori de vulcanizare au arătat că ei produc manifestări diferite. Astfel, în timp ce la intoxicațiile cu BTMA și Captax este caracteristică starea de neliniște, de excitație, la intoxicațiile cu Tiuram și Santocure-m este caracteristică starea de apatie.

La intoxicarea animalelor pe cale respiratorie s-a constatat că produsul BTMA pur și Santocure-m provoacă modificări ale greutății corporale. Produsul BTMA tehnic oprea mărirea greutății corpului, iar Tiuramul și Captaxul duceau la scăderea greutății corporale. Influența cea mai pronunțată asupra greutății a avut-o produsul Santocure-m.

În timpul intoxicațiilor nu s-au observat modificări în comportarea animalelor; doar la acțiunea produsului BTMA tehnic s-au observat simptome ale acțiunii iritante.

În experiențele făcute prin intoxicare de lungă durată s-a cercetat acțiunea acceleratorilor de vulcanizare asupra funcțiunilor ficatului și asupra compoziției morfologice a sîngelui. În general, s-au observat o rămînere în urmă a greutății corpului și o reducere a greutății ficatului la animalele intoxicate. Modificările cele mai pronunțate ale organelor interne s-au găsit la animalele supuse acțiunii Tiuramului și produsului Santocure-m.

S-a studiat, de asemenea, acțiunea locală a acceleratorilor pe animale. Fenomenele de iritație cele mai pronunțate s-au observat la acțiunea BTMA, și mai slabe la produsul Santocure-m.

În concluzie, cercetările efectuate pe animale, pentru a stabili comparativ toxicitatea noilor acceleratori de vulcanizare în comparație cu cei cunoscuți, au permis să se stabilească toxicitatea acestora în următoarea ordine crescîndă: Santocure, Captax, BTMA, Santocure-m, Tiuram, acesta din urmă fiind cel mai toxic.

Ca măsură principală de protecție pentru noii acceleratori, în afara măsurilor generale ce trebuie luate la locul de muncă, se recomandă ca aceștia să fie folosiți numai în stare granulată, pentru a se evita posibilitatea formării prafului în timpul manipulării lor.

SCURTE COMUNICARI

A. German și G. Geantă:

O nouă metodă de dozare complexometrică a caolinului

Necesitatea unei noi metode de analiză a caolinului reiese din faptul că metoda recomandată de STAS este lungă și greoaie, iar alte metode sau nu se pot aplica în întregime caolinului indigen [1], sau necesită reactivi pe care nu i-am avut la îndemînă [2]. De aceea, s-a elaborat o nouă metodă, satisfăcătoare din toate punctele de vedere, rapidă și exactă.

Principiul metodei este următorul: se efectuează o dezagregare a caolinului cu $NaKCO_3$, și, după insolubilizarea rapidă a silicei cu amidon, în filtratul obținut se determină fără nici o separare ionii de Al^{3+}, Fe^{3+}, Ca^{2+} și Mg^{2+} pe cale complexometrică.

Modul de lucru

Circa 1 g de caolin (cîntărit cu precizia de 0,0002 g) se dezagregă în creuzet de platină cu 6 g $NaKCO_3$. Se dizolvă și se desprinde topitura cu HCl concentrat și se fierbe apoi soluția pentru dizolvarea părților solubile. Se evaporă soluția pînă la uscarea reziduului și apoi se introduc 35 ml HCl concentrat, fierbîndu-se cu agitare cîteva minute. Se adaugă apoi 30 ml soluție de amidon 2% și se agită puternic, timp de 10 min, menținîndu-se temperatura la 80—90°C. Se filtrează imediat printr-un filtru-bandă albă într-un balon cotat de 500 ml, spălîndu-se precipitatul cu apă conținînd puțină soluție de amidon, iar apoi cu apă distilată fiartă. Se arde precipitatul cu SiO_2 și se aduce la constant (se poate determina și puritatea lui cu $HF+H_2SO_4$)[2].

Pentru determinarea Fe^{3+} din balonul cotat se pipetează 100 ml soluție, și după o prealabilă oxidare a Fe^{2+} la Fe^{3+} cu HNO_3 și aducere pînă la pH ~ 2, se determină Fe^{3+} prin titrare cu o soluție 0,05 *M* de EDTA la cald, în prezență de acid sulfosalicilic, cu o microbiuretă (1 ml soluție de EDTA corespunde la 0,00399 g Fe_2O_3).

Pentru determinarea sumei de $Fe^{3+} + Al^{3+}$ din același balon cotat se pipetează 50 ml soluție, se adaugă HNO_3, se aduce cu soluție NaOH 2*n* pînă la pH acid (se încearcă pe o probă aparte sau în prezență de indicator universal), se adaugă apoi 10 ml soluție-tampon la pH = 4,5 (HCH_3COO 60 ml + 77 g NH_4CH_3COO + +960 ml apă distilată), și apoi 25 ml soluție 0,05 *M* de EDTA. Se fierbe timp de 3 min, se răcește, se adaugă 60—80 ml alcool etilic și 1 ml soluție de ditizonă (25 mg în 100 ml acetonă) și se titrează excesul de soluție de complexon cu o soluție titrată de $ZnSO_4$ 0,05 *M* (14,4 g $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ la 1 000 ml) de la viraj verde-albastru la roșu-gri (virajul este excepțional de net, și aceasta este una dintre cele mai indicate metode pentru dozarea aluminiului) [3]. În cazul prezenței Ti^{IV} se adaugă 2 ml soluție de acid tartric 10% (1 ml complexon corespunde la 0,002549 g Al_2O_3 și se vor scădea cantitatea de complexon în exces și cantitatea corespunzătoare de complexon consumată pentru titrarea Fe^{3+}).

Pentru determinarea calciului se pipetează 100 ml soluție din același balon cotat, se aduce la slab acid cu NaOH 2*n*, se adaugă 10 ml trietanolamină și 10 ml soluție de NaOH 2*n* și apoi se titrează cu o soluție de 0,05 *M* de EDTA cu o microbiuretă, în prezența a 10 picături de albastru închis de crom acid K (soluție de 0,25 g în 50 ml alcool etilic și 5 ml soluție-tampon la pH ~ 10) de la viraj roz-roșu la liliachiu-albastru (1 ml soluție de complexon corespunde la 0,0028 g CaO).

Pentru determinarea sumei $Ca^{2+} + Mg^{2+}$ se pipetează 100 ml din balonul de 500 ml, se aduce la slab acid, se adaugă 10 ml trietanolamină și 10 ml soluție-tampon la pH ~ 10 (54 g NH_4Cl + 300 ml soluție de NH_4OH 25% se aduc la 1 000 ml), se adaugă apoi 10 picături de indicator albastru-închis de crom acid K și se titrează cu soluție de EDTA 0,05 *M* (același viraj ca la Ca^{2+}) cu o microbiuretă; 1 ml complexon 0,05 *M* corespunde la 0,00216 g MgO (se va scădea cantitatea de complexon necesară la titrarea Ca^{2+})[1].

Observații

Factorii soluției de EDTA se vor efectua cu soluții-etalon din fiecare element în parte.

Prin metoda elaborată se dozează numai conținutul în SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, CaO și MgO; pentru conținutul în celelalte componente trebuie utilizate metodele clasice[2].

Nu s-a putut aplica dezagregarea cu $K_2S_2O_7$ (mai rapidă), deoarece o parte din Al_2O_3 și Fe_2O_3 trece în silice sub formă de sulfați bazici insolubili[4], ceea ce ar necesita o nouă dezagregare a lor cu $S_2O_7K_2$, după îndepărtarea silicei cu $HF + H_2SO_4$.

Metoda a fost verificată pe etaloane și pe caolin, efectuîndu-se probe paralel cu metoda STAS, și prezintă avantajele unei mari rapidități și ale unei bune exactități, durata unei analize fiind de șase ore, iar eroarea medie relativă de aproximativ ±0,3%.

1. Iurist, I. M. și Korotkova, O. L. În: Zavodskaia laboratoriia **27**, nr. 3, mart. 1961, p. 274—277.
2. Bărcănescu, V. și Potamian, E. Analiza rapidă a silicaților. În: Rev. chim. **12**, nr. 11, nov. 1962.
3. Charlot, G. Les métodes de la chimie analitique. Analyse quantitative minerale, p. 587.
4. Liteanu, C., Strusievici, C. și Rusu, Gh. O nouă metodă de dozare rapidă a SiO_2 din silicați (argile, caolin, bauxită). În: Studii și cercetări de chimie, **III**, nr. 1—2, ian.—febr. 1955, p. 61—65.

Documentare

Anorganică

Noi progrese în electroliza clorului prin procedeul cu catod de mercur şi în procesul de lichefiere a clorului

Comparativ cu dezvoltarea acestei tehnologii din anul 1950, în prezent, prin aplicarea procedeelor moderne, s-a atins o scădere a consumului de curent cu 12%, celulele de electroliză lucrînd concomitent sub o sarcină electrică mai mare cu 40%. Se indică determinările de tensiune şi de randament care au servit la stabilirea densităţii de curent optime, precum şi determinările efectuate asupra viscozităţii şi tensiunii interfaciale a amalgamelor de sodiu. Se descrie un nou procedeu de lichefiere a clorului, care permite obţinerea unor randamente de circa 100%.

07—1—047

Noi realizări tehnice legate de prăjirea în cuptoare rotative

În cuptoare rotative au fost montate dispozitive ameliorate pentru rostogolirea materialului şi şicane inelare care reglementează durata de reţinere a materialului în cuptor. De asemenea, au fost montate dispozitive de răcire, care permit recuperarea căldurii pentru producere de abur. În cuptoarele rotative ameliorate s-au putut prăji 200—250 t pirită/zi, realizîndu-se concomitent o îndepărtare avansată a arsenului şi plumbului.

07—1—048

Noi tipuri de cisterne căptuşite cu polipropilenă

Au fost fabricate tipuri noi de cisterne, destinate transportului de produse chimice, farmaceutice etc. puternic corosive. În general, cisternele din oţel protejate cu materiale plastice erau considerate ca neutilizabile pentru industria chimică, datorită rezistenţei mecanice şi termice nesatisfăcătoare a materialelor plastice. Noul material de protecţie, fabricat sub denumirea de Duplen, este format dintr-un strat de polipropilenă aplicat pe o peliculă de cauciuc natural sau sintetic. Se afirmă că el este perfect stabil la acţiunea alcoolilor, esterilor, cetonelor, acizilor organici şi aminelor. Rezistă, de asemenea, la acţiunea sărurilor, acizilor şi bazelor anorganice, la temperaturi de pînă la 115°C.

07—1—049

Cercetări asupra recuperării platinei în instalaţiile de acid azotic

S-au efectuat încercări pentru recuperarea platinei din filtrele cu CaO ale instalaţiilor de HNO_3, care lucrează sub presiune (8 ata).

S-a stabilit o dependenţă între gradul de recuperare a platinei, în funcţie de compoziţia chimică a materialului filtrant. În cazul prezenţei unor cantităţi mari de SiO_2, randamentul de retragere a platinei era minim. O dată cu creşterea granulaţiei materialului filtrant, randamentul creşte cu circa 100%. Se arată tipurile optime de suport pentru materialul filtrant, care au dus la rezultate practice bune în recuperarea platinei.

07—1—050

Pasta de mercur — principala cauză a pierderilor de mercur în producţia clorului electrolitic

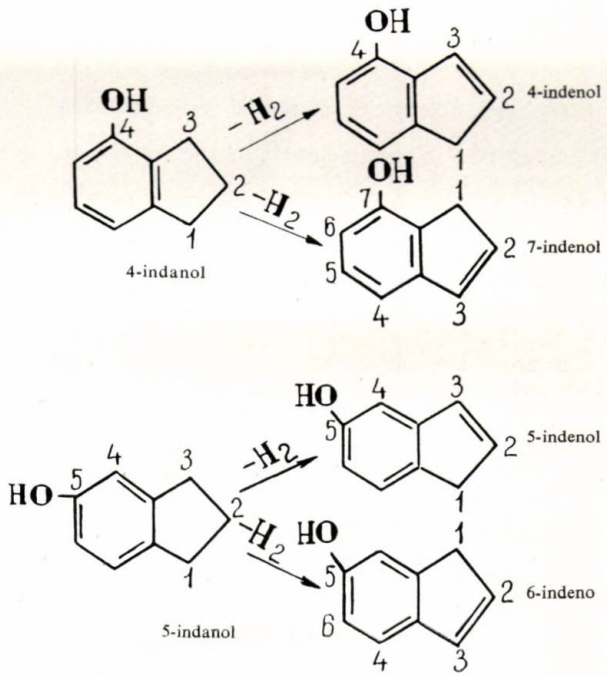
S-a stabilit că principala cauză a formării «pastei de mercur» în celulele de electroliză sînt impurităţile existente în saramură, în special nichelul şi fierul. S-a dovedit, prin cercetări microscopice, că «pasta de mercur» este formată dintr-o suspensie coloidală de particule de nichel şi fier în mercur, la acestea adăugîndu-se produsele solide ale corozi-unii şi alte impurităţi din saramură. Reducerea pierderilor de mercur poate fi realizată printr-o purificare avansată a saramurilor.

07—1—051

Organică

Indenoli izolaţi din gudroane de cărbuni

S-a izolat o serie de indenoli din gudroane de cărbuni. Metoda utilizată pentru prepararea acestor compuşi foarte reactivi constă în dehidrogenarea indanolilor din gudroane de cărbuni, cu catalizator de crom-aluminiu, la 650°C. Compuşii obţinuţi sînt 4- şi 7-indenol din 4-indanol şi 5- şi 6-indenol din 5-indanol:



Aceşti compuşi există sub formă de perechi de izomeri, care pot fi uşor separaţi.

07—2—038

Alcooli alifatici cu catenă neramificată obţinuţi din petrol

În curînd va începe producţia pe scară ndustrială a unei serii de alcooli alifatici, pe baza unui procedeu petrochimic, şi nu din acizi graşi. Procedeul implică folosirea unor catalizatori complecşi de aluminiu. Materia primă o formează etilena din ţiţeiul brut.

Şirul de alcooli merge de la butanol (Alfol 4) la cicosanol (Alfol 20). Cinci dintre alcooli pot fi utilizaţi pentru producerea detergenţilor, iar alţii au aplicaţii în cosmetică, în industria farmaceutică şi ca dizolvanţi.

Pentru producerea detergenţilor, alcoolii Alfol se pot sulfata cînd rezultă agenţi anionici cu proprietăţi de udare foarte bune şi cu spumă stabilă. De asemenea, se pot obţine agenţi cationici, de exemplu din Alfol 12 se poate obţine clorură de lauril-trimetilamoniu. În sfîrşit, din alcoolii Alfol

se poate obține și o întreagă gamă de agenți neionici prin adiția oxidului de etilenă.

Alfolii se mai pot utiliza ca dizolvanți, lubrifianți sintetici, produse farmaceutice, ierbicide, insecticide, produse cosmetice etc.

07—2—039

Noi derivați ai ftalimidei

Recent au fost preparați doi derivați noi ai ftalimidei: *N*-cloroftalimida, care poate fi utilizată ca inițiator în polimerizarea stirenului și catalizator pentru polimerizarea clorurii de vinil, și *N*-hidrometilftalimida, un plastifiant pentru rășinile termostabile.

N-cloroftalimida, o pudră fină albă, solubilă în eteri aromatici cloruraţi și puțin solubilă în benzen, cloroform și acetonă, se mai întrebuințează ca agent de înălbire pentru fibre textile, grăsimi și uleiuri, ca sicativ pentru vopsele, uleiuri, lacuri și rășini sintetice, ca agent selectiv de clorurare, catalizator de oxidare, agent de oxidare și intermediar chimic. De asemenea, are proprietăți antiseptice și dezinfectante.

N-hidroximetilftalimida, adăugată în cantități de 5—10%, folosește la fabricarea rășinilor ureo-formaldehidice, fenol-formaldehidice și melaminice. De asemenea, poate fi întrebuințată în industria coloranților. Produsul reacției dintre cobalt-ftalocianiană și *N*-hidroximetilftalimidă colorează bumbacul în albastru-deschis. În sfîrșit, *N*-hidroximetilftalimida este un inhibitor al microorganismelor.

07—2—040

Analitică

Determinarea fotometrică a ceriului cu *o*-dianisidină

A fost pusă la punct o metodă fotometrică de determinare a ceriului în aliajele rezistente, pe bază de Ni sau Co, cu un conținut de 0,01 pînă la 0,5% Ce, folosind ca reactiv *o*-dianisidină. Se formează complexul Ce-*o*-dianisidină, colorat în roșu, care este evaluat apoi fotometric.

07—3—023

Determinarea polarografică indirectă a amestecului azotat-azotit

Dintr-un amestec azotat-azotit se îndepărtează azotitul prin volatilizare, ca azotit de metil. Apoi se determină polarografic azotatul. În altă probă se oxidează azotitul cu permanganat, după care se dozează polarografic suma azotit plus azotat. Conținutul în azotit se calculează prin diferență.

07—3—024

Identificarea *cis*-diolilor prin cromatografie pe hîrtie

Determinarea se efectuează pulverizînd hîrtia cromatografică cu proba de analizat întîi cu o soluție 0,1% de violet de bromcrezol în soluție 0,5% de carbonat de sodiu (pH = 6,8). În aceste condiții toate substanțele acide apar ca spoturi galbene pe fond violet. După marcarea acestor spoturi, hîrtia umedă se pulverizează ușor cu o soluție aproape saturată de borax (pH = 6,9). Noile spoturi apărute dovedesc prezența *cis*-diolilor.

07—3—025

Influența emolienților asupra rășinilor termoplastice la finisajul țesăturilor

În cadrul studiului proprietăților fizice ale combinațiilor dintre diferite rășini și emolienți s-au combinat patru rășini cu un condensat de oxid de etilenă și de carbamidă din seria grasă, în diferite concentrații, și s-au utilizat la tratarea țesăturilor pe bază de acetat de celuloză, care, apoi, au fost supuse la încercări de rezistență la abraziune.

Rezultatele obținute arată că rezistența la abraziune depinde mai mult de emolient decît de rășină. Încercările de rezistență la rupere duc la același rezultat. Condensatul de oxid de etilenă dă rezultatele cele mai bune cu acetatul de polivinil. Cu alcoolul polivinilic, rezultate mai bune s-au obținut cu o alchilimidazolină. Cu rășinile acrilice se obțin rezultate bune cu condensatele de oxid de etilenă.

07—3—026

Macromolecule

Rășini poroase schimbătoare de ioni

Pentru obținerea rășinilor schimbătoare de ioni, cu structură poroasă, se supune copolimerizării un amestec format din stiren și divinilbenzen, în prezența unui polimer liniar care să poată fi apoi eliminat din rășina obținută. Rășina poroasă care rezultă este supusă după aceea unei sulfonări (pentru schimb de cationi) sau unei clormetilări (pentru schimb de anioni).

07—4—025

Peliculă pe bază de fluorură de polivinil

Pelicula « Tedlar », obținută pe bază de fluorură de polivinil, prezintă o serie de avantaje, dintre care multe apar pentru prima dată în domeniul filmelor din materiale plastice. Ea este deosebit de rezistentă la intemperii, precum și față de acțiunea diferitor agenți chimici (acizi, baze, uleiuri, dizolvanți). De asemenea, se remarcă printr-o rezistență excepțională la îndoiri repetate, într-un interval larg de temperaturi (rezistența mecanică dispare abia la 300°C). Datorită acestei însușiri, cum și rezistenței mari la tracțiune și valorilor ridicate ale alungirii, « Tedlarul » face parte din categoria peliculelor de înaltă rezistență mecanică. Pelicula se poate suda la cald și prezintă o transparență perfectă pentru radiațiile solare. De asemenea, trebuie menționate însușirile deosebit de interesante ale « Tedlarului » pentru industria electrotehnică, și anume: valoarea ridicată a constantei dielectrice, rezistența sa termică și rezistența la hidroliză, cum și absorbția slabă a umidității. Toate aceste proprietăți se datoresc structurii chimice a peliculei și nu materialelor de umplutură sau plastifianților. În prezent, se întrevăd numeroase posibilități de utilizare a « Tedlarului » prin punerea în valoare a însușirilor sale.

07—4—026

O nouă familie de produse chimice de importanță industrială

După un lung studiu de laborator, s-a pus la punct o serie de produse noi de mare importanță industrială. Acestea sînt formate din difeniloxid, mono- sau polisubstituit cu grupe clormetil, aminice, fenolice sau carboxilice. Se utilizează în sistemele de polimeri, îmbunătățindu-le proprietățile, și anume: mărirea stabilității la temperatură, mărirea rezistenței chimice, stabilitatea și deschiderea culorii. S-au studiat reacțiile dintre difeniloxidul clormetilat și diverse substanțe, ca alcooli, amine, eteri, esteri, mercaptani, precum și condensările cu compuși aromatici. S-a găsit, de exemplu, că alcoolii ar putea fi utilizați în condensări de rășini glicolalchidice, și esterii ca plastifianți sau ca intermediari în esterificări.

07—4—027

Noi poliorgano-titan-siloxani

Un grup de cercetători sovietici au obținut prin condensarea metil-fenil-diacetoxisilanului cu bis-acetilacetonato-dibutoxititanul la 165°C, timp de două ore, poli-(bis-acetil-acetonato-titan-metil-fenil-siloxan), cu un randament de 95%. Produsul obținut este solid, de culoare brună și solubil în dizolvanți organici. Prin cohidroliza metil-fenil-dietoxisilanului și a bis-acetilacetonato-dibutoxititanului în toluen rezultă un produs asemănător. În ultimul caz mai rezultă ca produs secundar un condensat solubil în apă. Masa moleculară a acestor polimeri este relativ mică (circa 12 000 la produsele obținute prin hidroliză).

07—4—028

Polimerizarea fotochimică a acrilonitrilului

A fost pusă la punct o metodă de polimerizare fotochimică a acrilonitrilului la temperatură joasă, într-o soluție apoasă de clorură de zinc. Procedeul constă în iradierea nitrilului cu radiații ultraviolete, în prezența unui amestec sensibilizator format din apă oxigenată și acizi minerali sau organici neoxidabili.

07—4—029

Polimerizarea butadienei cu catalizatori de cobalt

În polimerizarea catalitică cu compuşi de cobalt şi halogenuri de alchilaluminiu a butadienei la 1,4-*cis*-polibutadienă, unele substanţe provoacă o scădere mare a masei moleculare a polimerului. Aceste substanţe au fost identificate ca fiind: hidrogenul, etilena, α-alchenele, dialchenele cu duble legături acumulate.

07—4—030

Biochimie

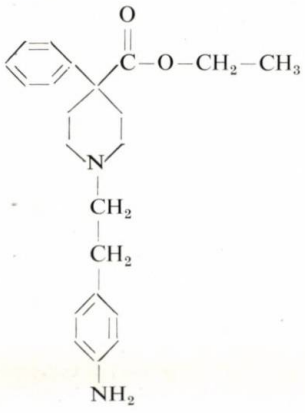
Creşterea activităţii enzimatice a tripsinei prin acţiunea cîmpului magnetic

Activitatea enzimatică a tripsinei native creşte cînd enzima este supusă unui cîmp magnetic de cel puţin 5 000 gauşi. Efectele cîmpului magnetic asupra tripsinei sînt contrare celor cauzate de acţiunea luminii ultraviolete asupra tripsinei. Aceasta se datoreşte faptului că tripsina expusă cîmpului magnetic are o entropie mult mai mică decît tripsina nativă sau decît cea iradiată cu lumină ultravioletă. Descreşterea entropiei indică o mişcare către un sistem mai bine organizat. Cîmpul magnetic intens provoacă, probabil, o aliniere a lanţurilor laterale polare, care formează legături de hidrogen.

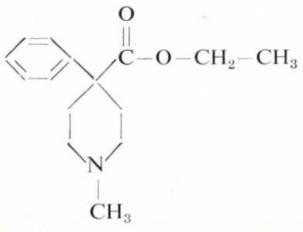
07—5—027

Alidina, analgezic asemănător cu morfina

Alidina este un derivat al petidinei în care grupa metil legată de azot a fost înlocuită printr-o grupă *p*-aminofenil-etilică:



Alidina



Petidina

Această substituire provoacă un efect analgezic mai pronunţat şi efecte secundare mai mici. Spre deosebire de morfină, alidina are o tendinţă mică de a produce vomitări, are oarecare efect spasmolitic şi provoacă numai o uşoară scădere a tensiunii arteriale. Efectul analgezic se produce rapid (10 pînă la 30 min) şi durează 4 pînă la 6 ore. Toleranţa este mai lentă şi mai redusă decît în cazul morfinei şi petidinei. Produsul poate fi administrat pe cale bucală sau prin injecţii, cu aceeaşi eficacitate.

07—5—028

Vitamine care provoacă scăderea lipidelor sanguine

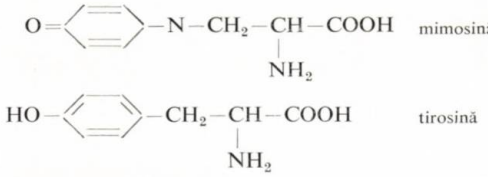
Pentru a reduce conţinutul în lipide al serului s-au folosit anumite vitamine, în special acidul nicotinic, piridoxina şi tocoferolii.

S-a administrat pe cale bucală acid nicotinic (acidul 3-piridincarboxilic) în doze mari (3—6 g/zi) şi s-a constatat că provoacă o reducere considerabilă a colesterolului plasmatic. Nu s-au observat efecte toxice serioase.

07—5—029

Mimosina activează căderea părului la oameni şi animale

Mimosina este o otravă care se găseşte în seminţele de *Leucaema glauca*. Într-o serie de experienţe făcute pe şoareci, cărora li s-a introdus în hrană 10% din aceste seminţe, respectiv circa 1% mimosină, s-a observat o cădere foarte accentuată a părului. Mimosina acţionează ca analog al tirosinei:



mimosină

tirosină

Se presupune că acţiunea mimosinei constă fie într-o reacţie cu enzima tirosinei, fie în înlocuirea tirosinei în proteinele care o conţin.

07—6—030

Diverse

Noi terpenoide obţinute din tutun

Recent au fost izolate din tutun, prin extracţie în hexan, două diterpenoide ciclice diastereoizomere, şi anume: 12-izopropil-1,5,9-trimetilciclotetradecatrien-4,8,13-diol-1,3. Acest sistem ciclic nu a fost întîlnit pînă în prezent în natură.

07—6—016

Un procedeu de extracţie a sulfului

S-a pus la punct un procedeu de extracţie a sulfului din minereurile care îl conţin în stare nativă, utilizînd ca dizolvant o hidrocarbură alifatică cu 7—18 atomi de carbon. În timpul extracţiei, temperatura se menţine între 85 şi 132°C. Soluţia obţinută se separă de reziduu, se răceşte pînă la cristalizarea sulfului, apoi se îndepărtează dizolvantul.

07—6—017

Un nou procedeu de obţinere a acizilor humici din lignit

S-a pus la punct o metodă rapidă şi economică de obţinere a acizilor humici din lignitul oxidat natural. Metoda constă dintr-o tratare prealabilă a lignitului cu acid clorhidric diluat şi apoi o extracţie cu acetonă-apă. Acetona nu reacţionează cu acizii humici, nici nu este absorbită de ei. După îndepărtarea acetonei, acizii humici pot fi uşor filtraţi. Acetona poate fi recuperată prin distilare la temperatură joasă.

07—6—018

Un nou aliaj rezistent la temperatură înaltă, folosit la turbinele avioanelor cu reacţie

De curînd a fost pus la punct un nou supraaliaj pe bază de cobalt, care îşi menţine rezistenţa pînă la circa 1 100°C. Aliajul are ductilitate bună atît la temperaturi medii cît şi la temperaturi ridicate.

07—6—019

Recenzii

MIHAIL R., CÎRLOGANU, C.:

Reactoare în industria chimică. Bucureşti, Editura tehnică, 1963, 414 p.

Apariţia în ultimii ani a numeroase cărţi consacrate aparaturii chimice este un indiciu cert al preocupărilor continue de a ridica calificarea cadrelor care lucrează în proiectarea şi construcţia utilajelor din industria chimică şi a tehnologilor din acest sector. Cartea « Reactoare în industria chimică » se înscrie în lista cărţilor editate de curînd, care au la bază un curs universitar, fiind adresată unui cerc larg de specialişti din domeniul respectiv, cărora să le completeze cunoştinţele, punîndu-le la dispoziţie un material documentar, la un nivel ridicat, legat de realizări noi ale tehnicii.

În lucrare sînt prezentate diversele tipuri de reactoare după o schemă unitară, care are un pronunţat caracter didactic. Dacă modul de a prezenta astfel problemele nu este poate cel mai reuşit în formă, în fond ajută mult la o sistematizare a materialului documentar, la o asimilare mai uşoară a cunoştinţelor din acest domeniu. De aceea, problema clasificării reactoarelor este mult dezbătută la începutul cărţii, după care se justifică clasificarea adoptată după starea de agregare a reactanţilor, atît după particularităţile termice şi termodinamice ale proceselor cît şi după dinamica lor. La fiecare categorie de reactoare se prezintă mai întîi aspectele teoretice ale proceselor ce au loc, din care se deduc relaţiile fundamentale pentru calculul şi dimensionarea tipului respectiv de reactoare. Se dau în continuare exemple de calcul pentru diverse reactoare din acea clasă, care sînt de mare importanţă pentru cei interesaţi, ajutîndu-i în mod deosebit pentru calcule la aplicarea în practică. Partea ultimă a fiecărui capitol este consacrată prezentării diferitelor reactoare din instalaţii industriale, modului lor de funcţionare şi domeniilor de utilizare.

Pentru reacţiile omogene în fază gazoasă sînt prezentate reactoarele neadiabatice, exemplificîndu-se calculul unui reactor pentru cracarea termică a propanului sau a unui reactor pentru oxidarea clorurii de nitrozil, după care autorii se ocupă pe larg de reacţiile în flacără. După expunerea mecanismului arderii şi condiţiilor hidrodinamice, termodinamice şi cinetice ale flăcării, se examinează factorii care influenţează viteza de ardere şi stabilitatea flăcării, încheind capitolul cu prezentarea diferitelor tipuri de reactoare pentru procese exoterme cu flacără pentru: oxidarea şi clorurarea metanului, cracarea hidrocarburilor lichide, sinteza acidului clorhidric etc. Printre reactoarele pentru procese endoterme sînt descrise cele pentru cracarea termică a etanului la etenă, a metanului în arc la acetilenă etc.

Pentru reacţii omogene în fază lichidă este dat calculul reactoarelor cu funcţionare discontinuă, al celor cu funcţionare continuă şi al cascadei de reactoare. Mult mai pe larg sînt expuse reacţiile eterogene gaz-lichid, unde, după prezentarea la nivel superior a teoriei chemosorbţiei, se dau exemple de calcul pentru coloane de absorbţie cu umplutură, examinîndu-se cazurile din practică la oxidarea şi absorbţia oxizilor de azot, absorbţia trioxidului de sulf etc. De asemenea, sînt descrise coloanele de absorbţie prin barbotare (cu clopote şi cu site), precum şi diferite tipuri de reactoare industriale în care au loc reacţii în sistemul eterogen gaz-lichid: la fabricarea acidului azotic, a acidului acetic din acetaldehidă, a acrilonitrilului, a sulfatului de amoniu etc.

Reactoarele pentru reacţii necatalitice în sistem eterogen gaz-solid cuprind adsorbere (cu silicagel, cărbune activ etc.) şi cuptoare (sobe) cu vatră sau verticale, rotative sau cu strat fluidizat. Se descriu aceste tipuri de cuptoare utilizate la arderea piritelor, calcinarea dolomitului sau pietrei de var etc.

Un spaţiu mare este consacrat reactoarelor pentru reacţii catalitice în sistemul eterogen gaz-solid. După prezentarea ecuaţiilor cinetice pentru studiul reacţiilor catalitice şi mecanismului reacţiilor monomoleculare, autorii expun diverşii factori care intervin în reacţiile catalitice, redînd pe larg calculul unui reactor, etapa determinantă în proces fiind difuziunea. Sînt analizate distribuţia temperaturilor şi conversiilor în stratul de catalizator la proiectarea reactoarelor cu catalizator, după care sînt descrise multiple reactoare folosite în industrie: la oxidarea catalitică a anhidridei sulfuroase, la conversia acetilenei din gaze diluate, la sinteza amoniacului, la reformarea catalitică. Reactoarelor de tip schimbător de căldură autorii le acordă o atenţie deosebită, avînd în vedere importanţa lor practică; se prezintă calculul reactoarelor pentru procese izoterme la presiune joasă şi la presiune înaltă a reactoarelor adiabatice de diverse tipuri, după care se descriu reactoarele industriale folosite la cracarea metanului cu vapori de apă, oxidarea bioxidului de sulf, sinteza amoniacului etc. Capitolul se încheie cu prezentarea reactoarelor cu catalizator în strat fluidizat, folosite la cracarea catalitică a fracţiunilor grele din ţiţei, la hidroformarea benzinelor etc.

Reacţiilor în sistem eterogen lichid-lichid şi lichid-solid, întîlnite în reactoare de tip autoclavă şi, respectiv reactoare cu schimbători de ioni, le este rezervat un spaţiu mai restrîns; deşi acestea sînt foarte des întîlnite în industrie, mai ales la primele, elementele constructive ar fi fost bine să fie expuse mult mai pe larg.

Cartea se încheie cu un capitol consacrat elementelor constructive anexe ale reactoarelor (dispozitive de alimentare şi evacuare, de amestecare şi omogenizare, de etanşare şi de protecţie), care sînt însă expuse numai principial sau foarte succint, după care se prezintă pe scurt automatizarea proceselor în reactoare. Şi acest capitol ar fi fost bine să fie mai dezvoltat, materialul documentar respectiv fiind de o deosebită importanţă pentru proiectanţi.

Prezentîndu-se într-o formă bună, la care contribuţia editurii trebuie subliniată, avînd şi un stil clar şi concis, cartea se va bucura de aprecierea unanimă a celor interesaţi.

TARASOV A.I.:

Gazele de rafinărie şi analiza lor. Traducere din limba rusă, Bucureşti, Editura tehnică, 1963, 255 p.

Cartea cuprinde două părţi, şi anume: gazele de rafinărie (conţinutul de hidrocarburi în gazele rezultate din diferite procese termice şi termocatalitice în industria petrolieră) şi metodele de analiză a gazelor rezultate la prelucrarea ţiţeiului. Dacă prima parte interesează mai ales domeniul industriei petroliere, a doua parte prezintă mare importanţă pentru numeroase industrii chimice, deoarece cuprinde un material valoros pentru cei preocupaţi de analize de gaze.

Deşi autorul se referă la analiza gazelor rezultate din diferite procese ale industriei prelucrătoare de ţiţei, nenumărate indicaţii date de el sînt folositoare, şi chiar necesare,

laboratoarelor din uzine şi institute de cercetări care efectuează analize de gaze cu conţinut foarte diferit (industria petrochimică, industria organică de sinteză, unele industrii anorganice etc.), deoarece aparatura, principiile de analiză şi modul de lucru sînt aceleaşi.

Pentru a putea compara conţinuturile în diverse hidrocarburi ale diferitelor gaze rezultate din industria petrolieră, autorul a făcut un bilanţ judicios al fiecărui constituent (H_2 şi hidrocarburi C_1—C_4 inclusiv) aflat în gaze şi în produsele petroliere nestabilizate care se găsesc în echilibru cu aceste gaze. Pe baza acestor date şi a randamentului acestor produse raportate la materia primă prelucrată, autorul a determinat randamentele diferitelor hidrocarburi conţinute în materia primă. Acest mod de lucru, care impune însă şi o analiză completă atît a fazei gazoase în echilibru cu soluţia nestabilizată cît şi a soluţiei înseşi, este necesar a fi aplicat acolo unde este cazul şi în diverse alte industrii chimice pentru aprecierea unor rezultate corecte.

Pentru metodele de analiză a gazelor se prezintă la început dispozitivele de luat probe de gaze. Fără a avea un caracter pur descriptiv, sînt arătate pipetele, aspiratoarele şi gazometrele folosite pentru luarea probelor de gaze, manipularea corectă a acestora şi eventualele defecţiuni ce trebuie evitate la luarea probelor de gaze sărace şi gaze bogate, precum şi de gaze lichefiate. După expunerea aparatelor folosite la măsurarea debitelor de gaze în laboratoare (reometre, rotametre şi contoare) sînt prezentate pe larg aparatele de analiză prin absorbţie (biurete de gaze, pipete de absorbţie), aparate Hempel şi Orsat, precum şi aparate care funcţionează după principiul absorbţiei şi al arderii. Astfel, analizorul de gaze VTI bazat pe acest principiu, folosit la analiza gazelor care reprezintă amestecuri complexe formate din mai multe componente, este descris amănunţit, precum şi modul său de funcţionare şi de calcul al rezultatelor determinărilor. Aparatul este prevăzut cu şapte pipete de absorbţie, o pipetă pentru combustia hidrocarburilor prevăzută cu rezistenţă de platină şi un tub U, umplut cu oxid de cupru, dispus într-un cuptor electric pentru arderea hidrogenului, şi dispozitivele necesare de măsurare şi distribuţie. Sînt date şi alte tipuri de aparate similare.

Dintre aparatele pentru rectificarea gazelor la temperaturi joase este prezentat foarte pe larg aparatul Ţiatim-60, la a cărui realizare autorul a avut o contribuţie esenţială. Acesta este un aparat modern cu funcţionare complet automatizată şi cu înregistrarea automată a rezultatelor funcţionării.

Piesa centrală, instalaţia de fracţionare, din sticlă pirex este montată într-o manta vidată, iar alimentarea cu agentul frigorigen (azot lichid) se face automat în funcţie de presiunea din coloana de distilare, care la rîndul său se menţine constantă printr-un sistem automat de supape hidraulice pentru reglarea debitului de gaze ce trece din coloană în recipientele de gaze. De asemenea, şi viteza de fracţionare este controlată automat printr-un sistem de supape hidraulice, în timp ce înregistrarea automată a rezultatelor se face pentru temperaturile din vîrful coloanei cu ajutorul unui potenţiometru, iar a cantităţii de fracţiune distilată — prin înregistrarea variaţiei de presiune în recipientul vidat de colectare a fracţiunii.

Cartea cuprinde şi un capitol consacrat reactivilor folosiţi la analiza gazelor, a modului lor de pregătire, care furnizează date absolut necesare tuturor celor ce efectuează analize de gaze, indiferent dacă folosesc metode de absorbţie, de rectificare la temperaturi joase sau alte metode fizice de analiză. De asemenea, descriind schema de principiu a unei analize de gaze, autorul prezintă metode pentru determinarea densităţii relative a gazelor, determinări ale conţinuturilor de hidrogen sulfurat, bioxid de carbon, sulf total, oxigenului, hidrogenului din gaze, oxidului de carbon şi conţinuturilor totale de hidrocarburi, analize care interesează multiple industrii chimice.

Dintre metodele fizice de analiză a gazelor, analiza după spectrele de masă şi cea cu ajutorul spectrelor în infraroşu sînt prezentate, însă, foarte succint, deşi constituie metode moderne care au avantaje incontestabile. Metoda cromatografică de analiză a gazelor este prezentată mai pe larg, atît cromatografia de adsorbţie cît şi cea de repartiţie. Avînd în vedere importanţa deosebită a acestei metode şi perspectivele ei, ar fi fost necesar să fie mult mai amplu dezbătută această metodă, prezentarea informativă a cîtorva tipuri de aparate fiind cu totul insuficientă faţă de importanţa ei.

Cartea lui Tarasov interesînd multiple ramuri industriale va fi de un real folos celor ce lucrează la analize de gaze în uzine şi institute de cercetări, cu atît mai mult cu cît editura a completat, acolo unde era cazul, cu indicarea standardelor în vigoare la noi în ţară.

Analele romîno-sovietice — Seria chimie, nr. 1, 1963. Academia R.P.R. — Institutul de studii romîno-sovietic

Primul număr al analelor din anul 1963 cuprinde articole din trei domenii, şi anume: structura compuşilor chimici, chimie fizică şi analize fizico-chimice.

« *Problemele tautomeriei* » se intitulează articolul lui M. I. Kabacinik în care, după prezentarea evoluţiei concepţiilor asupra tautomeriei, autorul se opreşte asupra interpretărilor moderne ale mecanismului acesteia. Autorul subliniază că echilibrul tautomer depinde de factori multipli, de primă importanţă fiind structura formelor tautomere, caracterul mediului şi temperatura. Sînt prezentate numeroase exemple, pentru a ilustra un principiu de bază al transformărilor tautomere; după care constanta de echilibru tautomer al substanţelor prototrope în orice mediu lichid este determinată de raportul constantelor de disociere a formelor care participă în acest mediu. Pe baza acestui raport sînt stabilite relaţii de bază în studiul echilibrului ceto-enolic.

Pentru *studiul polimerilor înalţi*, rezonanţa magnetică nucleară a adus numeroase contribuţii. Acestui subiect îi este consacrat articolul lui I. I. Slonin, care arată că prin această metodă s-au obţinut date referitoare la poziţia protonilor, cu ajutorul cărora să se furnizeze elemente pentru stabilirea structurii, să se determine valorile distanţelor interatomice etc. Pentru studiul polimerilor cristalini, autorul compară metoda roentgenografică (care permite stabilirea gradului de ordonare), cea a volumului specific (care indică densitatea aranjării) cu cea a semnalelor RMN (a căror formă depinde de caracterul deplasării grupelor în polimer). Studiind orientarea moleculelor unui polimer, s-a stabilit că semnalele RMN variază în funcţie de unghiul dintre axa de orientare şi direcţia cîmpului magnetic. Metoda RMN a fost folosită pentru studiul stereospecificităţii, al influenţei ingredienţilor, al mişcării moleculare în polimerii aflaţi în stare vitroasă sau supraelastică. Acţiunea iradierii asupra polimerilor a fost cercetată prin metoda aceasta la polietilenă şi alţi polimeri, ca şi gonflarea polimerilor sau alte procese de degradare.

Legătura dintre « *Culoarea şi structura combinaţiilor organice* » este prezentată de A. I. Kipriianov, care dezbate problemele de legătură dintre culoarea şi simetria moleculelor de colorant, influenţa dizolvanţilor neutri asupra coloranţilor şi influenţa împiedicărilor sterice din catenele conjugate ale coloranţilor asupra absorbţiei luminii. Autorul prezintă numeroase exemple din clasa coloranţilor cianinici, pentru a justifica influenţa structurii asupra culorii, arătînd, în final, că legile care stabilesc legătura dintre culoare şi structura moleculei au, deocamdată, un caracter calitativ.

Articolul lui I. M. Kolotîrkin este consacrat *influenţei anionilor asupra cineticii de dizolvare a metalelor*, în care se examinează factorii care influenţează procesul anodic şi rolul acestora. Este bine documentată concluzia că influenţa acceleratoare a unui anion dat asupra procesului de dizolvare anodică se poate manifesta numai la atingerea unui anumit potenţial critic la care stabilitatea legăturii atomului de metal de pe suprafaţă cu ionul adsorbit devine egală cu stabilitatea legăturii covalente în combinaţia respectivă, şi, de aceea, diferiţilor anioni le corespund valori diferite ale potenţialului critic. Este studiată, de asemenea, şi coroziunea în pitting sub influenţa ionilor de halogen.

I. P. Kitaev şi G. K. Budnikov sînt autorii unui amplu articol consacrat *utilizării polarografiei în chimia organică*. Folosită, iniţial, numai în scopuri analitice, ca metodă electrochimică de sensibilitate ridicată şi în acelaşi timp foarte comodă, polarografia a devenit ulterior un mijloc important pentru rezolvarea diferitelor probleme de chimie teoretică, fiind, în acest scop, utilizată în combinaţie cu una sau mai multe metode fizico-chimice. În chimia organică, polarografia a fost utilizată pentru studierea structurii compuşilor organici, a naturii şi poziţiei substanţelor, precum şi a influenţei lor

asupra reactivității combinațiilor organice, pentru identificarea legăturilor de hidrogen și a inelelor chelatice, la studiul transformărilor tautomere, al izomeriei geometrice, la rezolvarea problemelor de cinetică a reacțiilor chimice, la studierea transpozițiilor și a transformărilor moleculare etc. Din bogatul material experimental prezentat de autori, pentru a arăta modul în care polarografia a fost folosită în toate scopurile de mai sus, sînt subliniate lucrările din ultimii ani, care prezintă o importanță deosebită.

Ultimul articol din volum se referă la « *Cromatografia gaz-lichid la temperaturi înalte* ». După prezentarea metodei, arătînd dificultățile care apar la efectuarea analizei, N. A. Malafeev și colaboratorii prezintă multiple date din literatura de specialitate din care se deduc condițiile optime pentru efectuarea analizei. Cromatografia gaz-lichid la temperaturi înalte este recomandată pentru analiza amestecurilor complexe de substanțe organice, care au punct de fierbere ridicat, metoda efectuîndu-se la 500°C și mai mult.

JURNAL FIZICESKOI HIMII
Nr. 2, 1963

În articolul semnat de A. A. Korotkov și E. N. Marandjeva, intitulat « **Studiul termochimic al reacției de polimerizare catalitică a izoprenului** », este dată descrierea aparaturii ce servește pentru determinarea directă a efectului termic în procesul de polimerizare. Măsurătorile s-au efectuat într-un colorimetru izotermic și erau bazate pe pierderea în greutate a lichidului din colorimetru, aflat în echilibru cu vaporii la temperatura de fierbere, ca rezultat al evaporării, datorită efectului termic al reacției studiate. La 35°C efectul termic al polimerizării izoprenului cu butil-litiu a fost determinat ca fiind 15,7 $\pm$ 0,4 kcal/gmol.

Pe baza celor mai moderne concepții asupra corpurilor gazoase a fost dedusă de V. A. Tulupov « **O nouă ecuație a stării gazoase** ». Această ecuație conține un număr variabil de termeni care depinde de starea complexului gazos față de punctul de transformare, fiind mai mic atunci cînd gazul este departe de punctul de transformare și crescînd pe măsură ce se apropie de acesta. Faza de tranziție reală lichid — vapori cuprinde o serie de regiuni metastabile.

Cîteva articole ale revistei sînt consacrate unor probleme foarte actuale, teoretice și practice, legate de studiul schimbătorilor de ioni. Citățm: « **Relativ la termodinamica schimbului ionic pe copolimerii sulfonați ai stirenului și divinilbenzenului** » de G. L. Starobinețși V. S. Soldatov și « **Schimbul ionic pe schimbători de ioni al substanțelor organice ce conțin grupe aminice și peptidice** », cuprinzînd studiul adsorbției penicilinei, polipeptidelor și amidelor.

Un interesant articol referitor la « **Proprietățile termodinamice ale amestecurilor de săruri topite** » este semnat de N. L. Sarîm-Agaev și V. A. Titova, consacrat studierii sistemului KCl-KJ la 850°C. Izotermele compoziției și cele ale presiunii de vapori indică faptul că la 850°C sistemul studiat nu reprezintă o soluție perfect ionică.

TVETNÎIE METALLÎ
Nr. 1 și 2, 1963

Un articol de mare importanță practică pentru tehnica îmbogățirii minereurilor piritice este publicat sub semnătura lui A. A. Golikov și F. I. Naghirneak, intitulat « **Condițiile de realizare a unei acțiuni efective de depresant a cianurilor în cazul flotației selective a minereurilor de sulfuri** ».

Din cercetările autorilor a rezultat că acțiunea cianurii asupra flotației piritei și calcopiritei depinde într-o măsură redusă de lungimea catenei carbonice a colectorului, atunci cînd colectorul este dixantogenul. Depresarea flotației piritei cu cianură se îngreuiază considerabil atunci cînd dixantogenul se introduce în pulpă înaintea cianurii.

Un colectiv de autori format din I. T. Iordanov ș.a. comunică date interesante asupra « **Prelucrării oxizilor Welz la Combinatul de metale neferoase din Plovdiv — R.P.B.** ». În urma cercetărilor industriale efectuate s-a elaborat procedeul de prăjire a oxizilor Welz în cuptor polietajat, eliminîndu-se, în felul acesta, influența unor impurități dăunătoare, ca: sulful din sulfuri, reducătorii, clorul etc., și obținîndu-se oxizi de calitate superioară. A fost elaborată și schema hidrometalurgică de lesiere a oxizilor.

În același număr al revistei întîlnim articole axate pe linia industriei aluminiului: « **Studiul hidroaluminaților de sodiu și potasiu** » de O. I. Arakelian și E. F. Klincinikova și « **Schema de lesiere cu agitare a clincherului aluminos, folosind hidrocicloanele ca aparatură de bază pentru separarea pulpei** » de A. I. Jernovatîi.

Pe linia aplicării metodelor moderne în metalurgia neferoasă se situează articolul « **Procedeul electrotermic pentru obținerea zincului** » de A. K. Pinaev, V. I. Felmeţgher ș.a. Se arată că procedeul electrotermic, aplicat la Uzina de zinc din Belovsk, aduce importante avantaje față de procedeul cu retorte orizontale.

Extracția zincului prin procedeul cu retorte (ținînd cont și de recuperarea prafurilor etc.) este de 89—93%, în timp ce prin procedeul electrotermic atinge 96%. Zincul electrotermic este mai ieftin decît cel provenit din distilare. Cercetările efectuate pe un cuptor industrial de 1 800 kWA au arătat o productivitate de 1,5 ori mai ridicată decît cea a cuptorului de distilare și de patru ori mai ridicată decît a cuptorului cu retorte verticale.

Un articol interesant, semnat de K. T. Ahmetov, N. N. Kubîşev și K. S. Daşkov, tratează despre « **Extragerea arsenului din deșeurile industriilor metalurgice** ». În Uzina de plumb și zinc din Usti-Kamenogorsk arsenul apare într-o serie de produse intermediare și deșeuri ale producției, ca: prafurile de la prăjirea și aglomerarea concentratelor plumboase, distilatele procesului fuming, oxizii Welz, topituri alcaline.

În urma cercetărilor întreprinse a fost pus la punct procedeul de valorificare a arsenului sub forma unui preparat în amestec cu cupru și crom și care are o acțiune antiseptică pentru lemn. În acest scop au fost elaborate tehnologiile intermediare pentru obținerea arseniatului de sodiu, de calciu și a acidului arsenic.

O preocupare actuală a metalurgiei neferoase o constituie « **Valorificarea complexă a nămolurilor roșii** » provenite din industria aluminei.

În articolul menționat, semnat de V. I. Miller și A. I. Ivanov, se studiază valorificarea unor nămoluri cu un conținut de 31—34% Fe; 13—15% Al_2O_3; 8—14% SiO_2; 2—4% Na_2O; 1—1,3% P_2O_5; 4—4,5% TiO_2; 0,10—0,15% V_2O_5; 0,6—1,2% S. La baza schemei de valorificare au fost următoarele procese: aglomerarea, topirea pînă la fontă și zgură aluminoasă, utilizarea fontei în turnătorie sau trecerea acesteia în oțel cu obținerea simultană a unei zgure fosforoase și vanadifere, utilizarea zgurei aluminoase pentru extragerea Al_2O_3/g și reziduurilor rezultate pentru ciment. Aceeași problemă este tratată, de asemenea, în articolul « **Perspectivele valorificării metalurgice complexe a nămolurilor roșii** » de A. I. Bîcin și B. Z. Kudinţov.

JURNAL OBŞCEI HIMII
Nr. 1 și 2, 1963

A. N. Griner, A. S. Mezenţev și D. V. Sibiriakova: **Determinarea formulei empirice și sinteza unor derivați ai heliomicinei.** Heliomicina, un antibiotic cu proprietăți foarte bune, reprezintă — după cercetările autorilor — o combinație relativ stabilă. Nu suferă transformări după o fierbere îndelungată cu alcalii concentrate și acid iodhidric și nu este redusă cu hidrogen pe paladiu.

În schimb, heliomicina se poate acila și benzoila, iar în reacția cu dimetilsulfatul se obține produsul metilat — monometilheliomicina.

Autorii au stabilit atît formula empirică a acestui antibiotic $C_{22}H_{18}O_6$ cît și greutatea sa moleculară: 378,3.

R. I. Levina, P. A. Gembiţki, V. N. Kostin și E. G. Tresciova: **Ciclopropil-alchilbenzenii.** Această lucrare se încadrează în studiul complex întreprins de autori asupra ciclopropanilor și ciclobutanilor. În această parte a studiului, autorii au constatat că introducerea grupelor metil în inelul benzenic al ciclopropilbenzenului și al *p*-ciclopropiltoluenului, în poziția meta sau orto față de inelul cu trei atomi de carbon, nu influențează prea mult conjugarea dintre acest inel și cel aromatic.

S-au sintetizat pentru prima oară *o*- și *m*-ciclopropiltoluenii, ciclopropilxilenii izomeri: 2,4-2,5 și 3,4-dimetil-1-ciclopropilbenzenii și ciclopropilpseudocumenul.

F. S. Diacikovski şi A. E. Şilov: **Mecanismul reacţiei dintre etil-litiu şi iodura de etil.** Studiul efectuat de către autori a arătat că la reacţia dintre etillitiu şi iodura de etil se formează etan, etilenă, butan şi iodură de litiu. Compoziţia produşilor gazoşi de reacţie indică prezenţa radicalilor etil, a căror disproporţionare duce la formarea de etan şi etilenă, pe cînd butanul reprezintă un produs de recombinare a radicalilor.

Randamentul în etan scade simţitor prin efectuarea reacţiei menţionate în benzen, toluen sau decalină cu adaos de antracen sau α-metilstiren, care reprezintă acceptori pentru radicali liberi.

Studiul efectuat a arătat că radicalii liberi care se formează în timpul acestei reacţii pot forma combinaţii complexe cu unul dintre reactanţi, şi anume cu etil-litiul.

G. H. Hakinov şi I. P. Ţukervanik: **Alchilarea combinaţiilor aromatice cu alcooli. Reacţia dintre pentanol-1 şi hexanol-1 cu benzenul.** Reacţiile de alchilare a benzenului cu petanol-1 şi hexanol-1 au fost efectuate de autori atît în prezenţa clorurii de aluminiu cît şi a acidului sulfuric. În ambele cazuri a fost obţinut un amestec de 2 şi 3-fenilalcani.

În cazul clorurii de aluminiu, la alchilarea cu pentanol, în cazul unui timp de reacţie mai îndelungat, se observă apariţia 1-fenil-2-metilbutanului, 1-fenil-3 -metilbutanului şi *terţ*-amilbenzenului.

În cazul acidului sulfuric, la temperaturi ridicate (80—85°C) apare o cantitate apreciabilă (pînă la 30%) de *terţ*-amilbenzen. În nici unul dintre aceşti catalizatori nu are loc reacţia de izomerizare a fenilalcanilor obţinuţi.

I. M. Slobodin şi A. P. Hitrov: **Dimerizarea termică a alenei.** Pentru a elucida problema compoziţiei şi proprietăţilor dimerului alenei, problemă care pînă acum nu a fost rezolvată, autorii au preparat această hidrocarbură cu duble legături cumulate, obţinînd-o într-o formă foarte pură (din zinc şi 2,3-dibrompropenă) şi dimerizînd-o ulterior, într-o aparatură continuă la 490—500°C.

Analiza cromatografică şi spectrele în infraroşu ale dimerului obţinut au arătat că acesta reprezintă un amestec de două hidrocarburi izomere, şi anume 1,2-dimetilenciclobutan şi 1,3-dimetilenciclobutan, în proporţie de 3,1 : 1.

VÎSOKOMOLEKULIARNÎIE SOEDINENIIA
Nr. 1 şi 2, 1963

A. I. Poliakov şi Z. A. Rogovin: **Sinteza clorocelulozei şi a produselor ei de transformare. Obţinerea amino- şi nitrilcelulozei.** În această lucrare autorii expun o nouă metodă de obţinere a clorocelulozei prin tratarea celulozei cu clorura de tionil, în mediu de dimetilformamidă, şi nu de piridină. Se ştie că introducerea atomilor de clor în macromolecula celulozei oferă posibilitatea sintezei unor noi derivaţi ai acesteia, care conţin diferite grupe funcţionale.

Totodată se propune o nouă metodă de sinteză a aminocelulozei, bazată pe reacţia dintre cloroceluloze şi o soluţie apoasă sau alcoolică de amoniac, şi se elaborează, pentru prima oară, sinteza nitrilcelulozei — un nou derivat al celulozei — obţinută din cloroceluloză şi cianură de potasiu.

A. A. Durgarian şi R. M. Beghinian: **Copolimerizarea epiclorhidrinei cu aceto- şi benzonitril.** Pentru prima oară a fost realizată copolimerizarea 1,2-epoxizilor cu nitrilii, folosindu-se în acest scop epiclorhidrina cu aceto- şi benzonitrilul.

Rezultatele obţinute au arătat că benzonitrilul este mai activ decît acetonitrilul, ambii nitrili fiind mai puţin activi decît epiclorhidrina.

Asupra structurii copolimerului obţinut s-au putut trage concluzii pe baza reacţiei de hidroliză. S-a constatat că la această reacţie de copolimerizare nu se formează noi legături carbon-carbon.

F. N. Kaputki, M. M. Pavlincenko, I. N. Ermolenko: **Influenţa naturii solventului asupra reacţiei dintre celuloză şi bioxid de azot.** Studiind oxidarea celulozei cu bioxid de azot dizolvat într-o serie de solvenţi, ca CCl_4, $CHCl_3$, C_6H_5Br, C_6H_5Cl, $C_6H_5NO_2$ şi CH_3NO_2, la diferite concentraţii ale agentului de oxidare, temperaturi şi timpi de reacţie, autorii au stabilit că viteza iniţială de oxidare descreşte liniar cu creşterea constantei dielectrice a solventului organic.

Urmărind gradul de gonflare a celulozei în solvenţii amintiţi s-a arătat că acesta nu reprezintă un factor determinant al vitezei de oxidare.

Z. Volkober şi I. S. Varga: **Obţinerea unor substanţe ierbicide macromoleculare.** Inconvenientul principal al unor preparate ierbicide foarte active, ca, de exemplu, acidul 2,4-diclorfenoxiacetic (2,4-D) constă în volatilitatea acestuia, astfel încît există pericolul contaminării culturilor vecine cu acest produs.

Căutînd să obţină un produs macromolecular cu proprietăţi ierbicide bune, dar nevolatil, autorii au sintetizat o serie de substanţe polimere noi, pe baza reacţiei de esterificare a acidului 2,4-D cu alcoolul polivinilic şi de transesterificare cu acetatul de polivinil şi diacetatul şi triacetatul de celuloză.

Dintre aceştia, proprietăţile cele mai bune posedă esterul obţinut din alcoolul polivinilic şi acidul 2,4-diclorfenoxiacetic pentru care au fost determinate solubilitatea, viscozitatea şi hidroliza, în medii cu diferite valori ale *p*H-ului.

M. S. Hlopliankina, A. F. Lukovnikov şi P. I. Levin: **Sinergismul antioxidanţilor.** Folosirea unor amestecuri de antioxidanţi pentru stabilizarea poliolefinelor în ceea ce priveşte distrucţia lor oxidativă duce, de multe ori, la o mărire a eficacităţii acestor antioxidanţi, al căror efect într-un sistem binar nu este aditiv, ci mai mare.

Studiind reacţia de oxidare a polipropilenei izotactice, în prezenţa unor amestecuri de antioxidanţi, şi urmărind perioada de inducţie a acestei reacţii în raport cu compoziţia molară a acestui amestec, autorii au stabilit că fenomene sinergetice apar la o serie de amestecuri.

Printre acestea merită să fie subliniate amestecurile amină — compus cu conţinut de sulf (mercaptan, tiuram, aminosulfură etc.).

Cercetările au arătat că perioada de inducţie maximă se obţine în cazul unui raport molar bine determinat între componenţii amestecului sinergetic.

S. P. Miţenghendler, K. M. Aleev, L. L. Daviţig şi A. A. Korotkov: **Influenţa naturii eterului asupra copolimerizării stirenului şi butadienei cu butil-litiu.** La copolimerizarea butadienei cu stirenul, în prezenţă de butil-litiu, un adaos mic de eter etilic în mediul de reacţie are drept urmare o viteză mai mare a procentului de copolimerizare şi o mărire a conţinutului de stiren în produsul final.

Studiind influenţa unei serii întregi de eteri asupra cineticii acestui proces, autorii constată că dioxanul şi metilolul exercită acelaşi efect ca şi eterul dietilic.

În schimb tetrahidrofuranul şi eterul dimetilic al etilenglicolului accelerează de 5—6 ori mai mult acest proces de copolimerizare, în comparaţie cu acceleratorii precedenţi, stirenul atingînd, în cazul acesta, aproape aceeaşi activitate ca şi butadiena.

Totodată se elucidează şi mecanismul acţiunii acestor compuşi.

A. B. Davankov, I. Santo şi P. M. Lilo: **Polimeri şi copolimeri ai α-metilstirenului.** În această lucrare autorii studiază procesele de polimerizare şi de copolimerizare ale α-metilstirenului cu divinilbenzen, anhidridă maleică şi esteri ai acidului maleic, în prezenţă de diferiţi iniţiatori şi catalizatori.

Polimerizarea şi copolimerizarea în bloc au putut fi realizate în prezenţa peroxidului de benzoil, pe cînd copolimerizarea în perle nu a putut fi realizată decît în prezenţa acidului azoizobutiric.

S-a stabilit influenţa conţinutului de divinilbenzen în copolimerul respectiv asupra compoziţiei granulometrice a acestuia şi asupra gonflării sale în solvenţi organici.

KOLLOIDNÎI JURNAL
Vol. 25, nr. 2, 1963

În articolul intitulat « **Despre construirea funcţiei de repartiţie a unui sistem polidispers după variaţia densităţii suspensiei** », N. Ia. Avdeev propune un sistem de construire a expresiilor analitice, care aproximează procesul de sedimentare al particulelor suspendate dintr-un sistem polidispers continuu, precum şi o metodă de construire a funcţiei de repartiţie a substanţei pe fracţiuni cu raze echivalente.

S-a stabilit o relaţie analitică între parametrii care caracterizează compoziţia de dispersie şi razele echivalente ale

particulelor fracţiunilor celor mai verosimile ale sistemului.

Numeroasele lucrări consacrate studiului structurii polimerilor permit reprezentarea întregului proces de pătrundere a structurilor complexe în polimeri, care are loc printr-o serie de faze intermediare.

În lucrarea intitulată « **Despre structurile spiralate şi stratificate ale polietilenei** », M. B. Konstantinopolskaia, Z. Ia. Berestneva şi V. A. Korghin studiază formarea structurilor secundare în polietilena de presiune joasă.

S-a constatat că în cursul procesului de structurare la temperaturi de la 20 la 120 °C şi în diferiţi dizolvanţi la temperaturi scăzute apar formaţiuni secundare complexe: plăci, spirale, cristale. Procesul de structurare depinde de viteza de evaporare a dizolvantului.

Metoda spectroscopiei în infraroşu permite obţinerea unor date directe asupra modificării grupelor superficiale ale adsorbantului şi a legăturilor chimice în moleculele adsorbite în cursul procesului de adsorbţie.

V. Ia. Davîdov, A. V. Kiselev şi V. I. Sîghin au studiat prin metoda spectrală şi de adsorbţie mecanismul adsorbţiei eterului dietilic pe suprafaţa silicagelului cu grad diferit de hidratare. Aparatura, modul de lucru şi rezultatele cercetării sînt expuse în lucrarea « **Studiul adsorbţiei eterului dietilic pe silicagel prin metoda spectroscopiei în infraroşu** ».

În spectrul cerosilului cu suprafaţa hidratată-limită se observă grupe hidroxilice libere şi legate prin legături de hidrogen. În general, moleculele de eter adsorbite reacţionează cu grupele hidroxilice libere de pe suprafaţa cerosilului.

În articolul intitulat « **Cercetări termochimice şi dilatometrice ale gelurilor polimerilor amorfi** », S. I. Meerson şi I. M. Zograevskaia prezintă rezultatele determinării căldurii de dizolvare a policlorurii de vinil şi a gelurilor sale, într-un interval larg de temperaturi, precum şi studiul dilatometric al acestor geluri.

Cercetările au arătat că mecanismul de gelificare poate avea loc, în funcţie de structura polimerului şi de capacitatea sa de cristalizare, prin faza de formare a cristalelor şi prin faza de formare a unei reţele structurale neordonate. În funcţie de acest mecanism, structura gelurilor poate fi: izotropă, omogenă sau microeterogenă.

JURNAL FIZICESKOI HIMII
Vol. 37, nr. 3, 1963

În continuarea cercetărilor efectuate de A. V. Komandin şi B. D. Simit asupra relaţiei între proprietăţile dielectrice şi structura chimică a moleculelor compuşilor organici, în articolul « **Proprietăţile dielectrice ale alcoolilor poliatomici în stare lichidă** » s-a studiat variaţia permeabilităţii dielectrice şi a tangenţei unghiului de pierderi dielectrice la diferite temperaturi şi frecvenţe ale cîmpului electric exterior pentru cazul etilenglicolului, diacetatului etilenglicolului şi glicerinei.

Se discută relaţia dintre variaţia permeabilităţii dielectrice şi structura chimică a alcoolilor poliatomici.

Metoda studierii proceselor nestaţionare de reducere catodică a ionilor la un potenţial corespunzător sărăcirii-limită în vederea determinării coeficienţilor de difuziune ai acestor ioni este bine descrisă în literatura de specialitate.

N. G. Ciovnîk şi V. V. Vaşcenko au elaborat metoda de utilizare a proceselor nestaţionare de dizolvare anodică a componenţilor aliajelor lichide pentru determinarea coeficienţilor de difuziune a metalelor în aliaje (« **Determinarea coeficienţilor de difuziune a metalelor în amalgamuri** »).

Pentru fixarea variaţiei intensităţii curentului în timp s-a elaborat o metodă care utilizează un oscilograf cu bandă. S-a studiat variaţia coeficientului de difuziune în funcţie de temperatură şi s-au determinat energiile aparente de activare.

Scopul lucrării intitulate « **Analiza izotopică a siliciului cu ajutorul spectrometrului de masă** » de R. G. Arşakuni, A. M. Kolciu şi G. M. Pencenkov constă în elaborarea unei metode de analiză izotopică a cantităţilor mici de siliciu cu ajutorul spectrometrului de masă MS—4.

S-a calculat compoziţia izotopică a siliciului natural. Rezultatele obţinute concordă cu datele din literatura de specialitate.

S-au studiat proprietăţile de termoemisie ale unor silicaţi naturali în scopul obţinerii ionilor silicici pozitivi.

IZV. ACAD. NAUK S.S.S.R. — METALLURGHIIA I GORNOIE DELO
Nr. 1, 1963.

Un articol interesant atît din punct de vedere teoretic cît şi prin aplicaţiile lui practice este intitulat « **Comportarea arsenului la prăjirea oxidantă a minereurilor de fier din Kerci** » de N. A. Vasintinski şi L. I. Vasintinskaia. Articolul tratează una dintre problemele cele mai actuale ale siderurgiei moderne: posibilitatea îndepărtării arsenului din minereuri arsenioase de fier. S-a demonstrat, pe baza încercărilor experimentale, că în procesul de dezarseniere un rol important revine proceselor de adsorbţie-desorbţie. În procesul de prăjire oxidantă, îndepărtarea arsenului din minereuri începe la temperaturi de peste 800°C. Prin adăugarea la minereu a unor sorbanţi (în special a ghipsului) se măreşte gradul de dezarseniere.

Date valoroase pentru tehnica obţinerii unor metale sînt cuprinse în articolul « **Despre coeficienţii de separare ai germaniului şi galiului în procesul de distilare a clorurilor acestor elemente** » de A. A. Baţuev şi A. S. Cerniak. Pe baza ecuaţiilor stabilite şi a rezultatelor cercetărilor experimentale s-a stabilit că valorile medii ale coeficienţilor de volatilitate relativă ai clorurilor de germaniu şi de galiu pentru materiale cu un conţinut de 8,1—28,26% GeO_2 şi 1,4—8,5% Ga_2O_3 la temperaturi de 88, 100 şi 110°C sînt cuprinse în limitele $n(10^2-10^3)$, în care $n = 1-10$.

VESTNIK MOSKOVSKOVA UNIVERSITETA,
Seriia himiia nr. 1, 1963

În articolul « **Despre obţinerea trifluorurii de bor** » de G. M. Pancenkov şi A. V. Makarov sînt redate lucrările de laborator care au permis obţinerea BF_3 de mare puritate, pe baza reacţiei: $C_6H_5N_2BF_4 \rightarrow C_6H_5F + N_2 + BF_3$. Trifluorura de bor obţinută se poate purifica suplimentar prin rectificare sau difuziune termică.

Un interesant articol cu caracter analitic, semnat de A. I. Busev şi V. K. Akimov, tratează despre « **Determinarea gravimetrică a osmiului şi iridiului cu ajutorul unor derivaţi ai antipirinei** ».

Un alt articol de chimie analitică, remarcabil atît ca metodică de lucru cît şi prin domeniul larg de utilizare, este « **Microdeterminarea carbonului şi hidrogenului în substanţele organice clorurate** » de E. I. Margolis şi G. G. Liamina; autorii au folosit drept absorbant al produşilor de oxidare a clorului silicatul de stronţiu.

În acelaşi număr al revistei, dintre articolele consacrate chimiei organice se remarcă « **Studiul pirazolilor** » de E. N. Padeiskaia ş.a., « **Influenţa structurii substanţelor organice asupra reducerii şi absorbţiei acestora** » de V. M. Ţinţevici, G. P. Komcenko şi G. D. Vorcenko şi « **Ciclopropanii şi ciclobutanii** » de I. S Şabarov ş.a.

ZAVODSKAIA LABORATORIIA
Nr. 2 şi 3, 1963

O metodă rapidă pentru analiza silicaţilor este redată în articolul « **Aplicarea complexometriei în analiza minereurilor de silicaţi** » de M. M. Soceranova. Metoda propusă îmbină determinarea complexometrică a fierului, aluminiului, calciului şi magneziului cu determinarea gravimetrică a bioxidului de siliciu şi cu determinarea colorimetrică a titanului, manganului şi bioxidului de siliciu rezidual. Metoda permite scurtarea duratei de lucru de 2—3 ori, fără a se scădea precizia determinării. M. S. Rovinski, A. E. Kretov şi S. I. Zlatcenko propun o metodă pentru « **Determinarea tioureei tehnice** » prin titrare amperometrică, care se bazează pe titrarea tioureei cu săruri de Hg^{2+} pe electrod rotativ de platină, fără aplicarea unei forţe electromotrice din afară.

G. S. Liseţkaia, H. P. Romazanovici ş.a. descriu metodele colorimetrice pentru « **Dozarea microimpurităţilor în hidroxizii alcalini** ». Prin metodele puse la punct se pot determina canti-

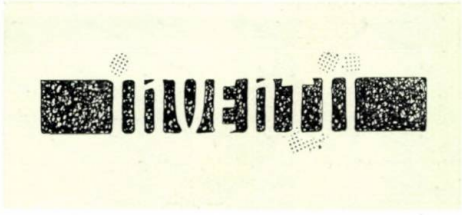
tăți de 10^{-5}—10^{-6} Cu, Pb, Ca, Ni, Fe, Hg, Mn și suma metalelor grele.

Revista mai cuprinde o serie de articole consacrate analizei spectrale, dintre care menționăm **« Utilizarea spectrografiei în infraroșu la determinarea compușilor cu sulf din produsele petroliere »** de E. A. Glebovskaia și G. F. Bolșakov, capitole consacrate metodelor fizice și mecanice de cercetare, tehnicii și aparaturii de laborator.

Partea din revistă consacrată analizelor chimice se ocupă în cea mai mare parte cu analiza diferitelor aliaje (analiza de fază a aliajelor Cr—Ni, determinarea compușilor ceriului în oțeluri aliate, determinarea Sb în aliajele Pb—Sb ș.a.).

În continuare, în articolul intitulat **« Determinarea cantităților mici de hidrocarburi aromatice în ape reziduale »** I. I. Lurie și V. A. Panova descriu o nouă metodă colorimetrică destinată determinării unor cantități mici de benzen, toluen și stiren cu reactivul « formalină și acid sulfuric ». Sensibilitatea pentru fiecare din cele trei hidrocarburi este aproximativ aceeași. Coeficientul molar de absorbție variază între 500 și 800. Eroarea relativă a determinării este de circa 3%.

A. P. Kreșkov, A. N. Iarovenko și I. I. Zelmanova propun o metodă pentru **« Analiza amestecurilor de acizi și săruri prin metoda potențiometrică în soluții neapoase »**. Metoda se bazează pe reacția amestecului cu acidul sulfuric, urmată de titrarea potențiometrică diferențială a amestecului de acizi cu o soluție de hidroxid de tetraetilamoniu în benzen sau metiletilcetonă. Se dau rezultatele analizei unor amestecuri de săruri și acizi (acetat de sodiu și acid acetic; benzoat de potasiu și acid benzoic; antramilat de sodiu și acid antranilic; salicilat de potasiu și acid salicilic).



Colectiv I. MOLDOVAN—ICECHIM:

Procedeu de obținere a acidului superfosforic

Pentru obținerea îngrășămintelor fosfatice în cele mai avantajoase condiții, un colectiv de specialiști de la ICECHIM a elaborat un procedeu pentru obținerea acidului superfosforic cu minimum 70% P_2O_5, din soluțiile apoase de acid fosforic (25—56% P_2O_5) obținut pe cale umedă, prin extracție cu solvenți polari, cu adaos de apă la extract și distilare azeotropă a solventului.

În mod obișnuit acidul superfosforic se obține fie prin dizolvarea anhidridei fosforice electrotermice într-o cantitate mai mică de apă, fie prin concentrarea acidului fosforic obținut pe cale umedă cu gaze fierbinți, la temperaturi de peste 700°C.

Prin primul procedeu se obține un acid superfosforic cu puritate și concentrație avansate, dar scump; prin al doilea procedeu se obține un acid superfosforic mai ieftin, dar care în afară de acid sulfuric, mai are și un conținut ridicat de impurități metalice (Fe, Al) și parțial fluor, impuritățile metalice fiind complexate sub formă de săruri ale acizilor polifosforici.

Pentru a obține acid superfosforic de puritate și concentrație avansate, precum și la un preț de cost redus, autorii propunerii care face obiectul unei invenții înregistrate în țară și în străinătate au stabilit, după studii de laborator, un proces tehnologic corespunzător, pornind de la soluțiile apoase de acid fosforic obținute pe cale de atac umed.

Aceste soluții de acid fosforic sînt supuse mai întîi extracției cu un solvent polar. Extracția se face la temperatura ambiantă (20—25°C) după procedeele de extracție cunoscute. Solvenții polari folosiți la extracție sînt: *n*-butanol, alcool amilic terțiar, ciclopentanol, ciclohexanol, 2-hidroxietil-*n*-hexil-eter sau orice alt solvent polar.

Solventul este împărțit în mai multe porțiuni folosite succesiv la amestecarea, decantarea și apoi la colectarea porțiunilor de solvent folosite astfel încît soluția rămasă să fie practic epuizată de P_2O_5 solubil în apă.

Cantitatea de solvent folosită trebuie să fie suficientă pentru extracția acidului fosforic, ținînd seamă de gradul de repartiție. La solvenți convenabili, raportul acid fosforic: solvent este de 1 : 4 pînă la 1 : 5.

Acidul superfosforic se obține din extractul format din solvent și acidul fosforic prin distilare la presiunea obișnuită sau sub vid după adaosul cantității de apă încă necesar pentru formarea azeotropului, luîndu-se în considerare și apa de deshidratare a acidului fosforic.

Distilarea poate avea loc și sub vid în vederea reducerii temperaturii de lucru, deci a gradului de coroziune.

Solventul distilat se separă de apă și se recirculă în sistem la faza de extracție. După extragerea soluției apoase de acid fosforic cu solvent rămîn în soluția epuizată cu precipitat de fosfați metalici și alte impurități.

În cazul rocilor fosfatice care conțin elemente rare, ca apatitele de Kola, care conțin pămînturi rare (ceriu, lantan), acestea se concentrează în precipitatul separat la extracție. Acest precipitat poate fi astfel folosit la extragerea pe căi cunoscute a elementelor rare și eventual a altor elemente care se pot valorifica economic prin acest procedeu.

Prin eliminarea unor impurități care măresc agresivitatea acidului fosforic, concentrarea sa conform invenției se face în aparatură din metale comune.

Prin aplicarea invenției se obține cu ușurință un acid fosforic concentrat (cu minimum 70% P_2O_5) sau un acid superfosforic cu concentrația de pînă la 70% P_2O_5, cu conținut minim de impurități metalice, care poate fi utilizat avantajos la fabricarea îngrășămintelor concentrate complexe, ca îngrășăminte lichide, polifosfați de amoniu sau chiar a sărurilor, cum este, de exemplu, tripolifosfatul de sodiu.

Procedeu de obținere a clorhidratului esterului metilic al acidului 10-(β-dietilaminopropionil)-fenotiazin-2-carbamic

Brevet U.R.S.S. nr. 147184, 1962

Obținerea clorhidratului esterului metilic al acidului 10-(β-dietilaminopropionil)-fenotiazin-2-carbamic nu a fost cunoscută. Metoda propusă de brevet constă în aceea că esterul metilic al acidului fenotiazin-2-carbamic se condensează cu cloranhidrida acidului β-clorpropionic în benzen absolut la cald. Procedeul obținut se recristalizează dintr-un amestec de eter—alcool și se condensează cu amina secundară.

Acest produs posedă importante proprietăți vasodilatatoare.

Procedeu de obținere a polialcoolilor

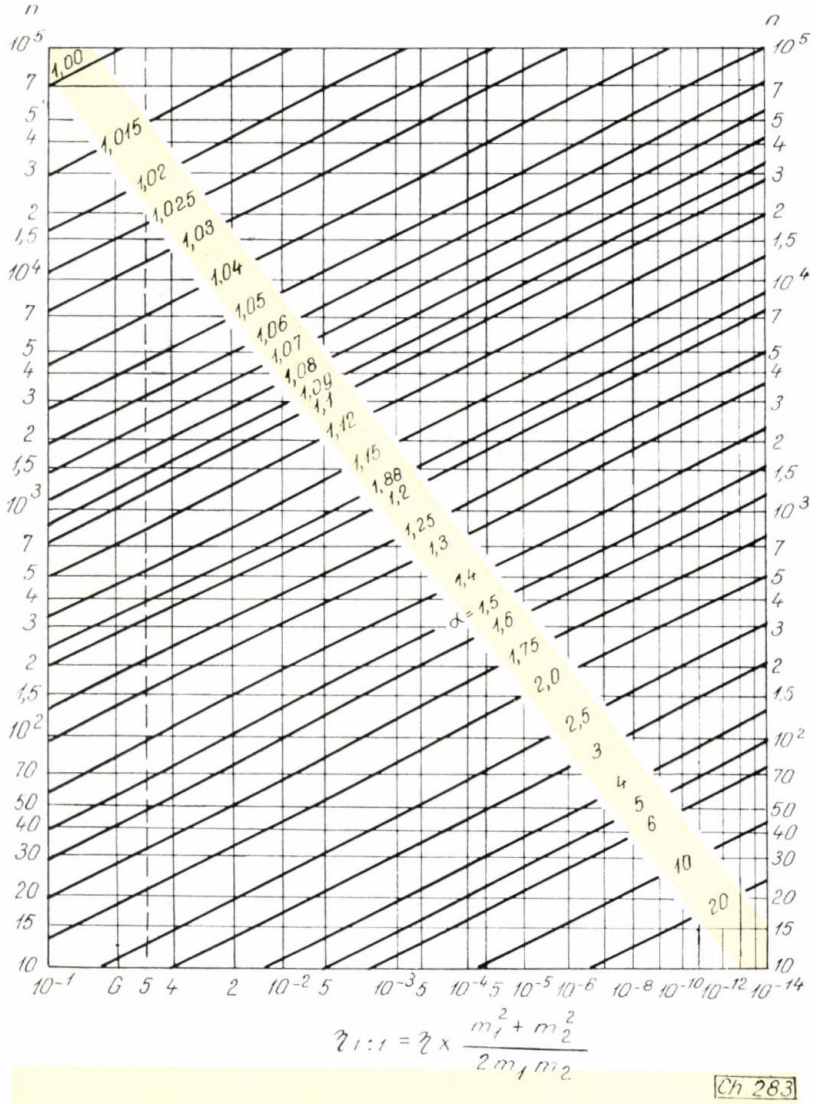
Brevet U.R.S.S. nr. 145232, 1962

Sînt cunoscute metodele de obținere a polialcoolilor din formaldehidă în prezență de agenți alcalini, cu o concomitentă hidrogenare a produșilor de condensare, în prezență de catalizatori la 110—160°C și 50—300 atm.

Procedeul, conform invenției, se caracterizează prin aceea că utilizează drept agent alcalin de condensare trietilamina, ceea ce simplifică procesul și mărește randamentul.

Nomogramă de calcul al talerelor necesare unei coloane gazcromatografice în funcţie de impurităţile fracţionale şi al factorilor de separare

după E. Glückauf



Ch 28.3

La baza nomogramei este formula lui E. Glückauf pentru impuritatea fracţională de bandă:

$$\eta_i = \frac{2 m_A m_B}{m_A^2 + m_B^2} (0{,}5 - \int_0^{f(n,\alpha)} e^{\frac{1}{2} t^2} dt$$

$$\text{cu } f(n, \alpha) = \sqrt{n} (\alpha^{+\frac{1}{4}} - \alpha^{-\frac{1}{4}}),$$

în care:

η_i este impuritatea fracţională de bandă;

m_A, m_B — cantităţi de moli de substanţe A şi B;

n — numărul talerelor necesare pentru separarea solicitată;

α — factorul de separare a componentelor A şi B din faza staţionară lichidă;

e — baza logaritmului natural;

t — timpul de separare,

formulă derivată din ecuaţia de eluţie.

Expresia lui E. Glückauf dă relaţia dintre impuritatea de bandă η_i, numărul talerelor n şi factorul de separare α ca parametru.

Exemplu de calcul

Două componente A şi B, prezente în raportul molar $m_A : m_B = 1:4$, cu factorul de separare din faza staţionară lichidă $\alpha = 1{,}15$, trebuie separate pe coloană astfel ca efectul de separare sau impuritatea fracţională, respectiv de bandă, să nu fie mai mare decît 5.10^{-3} (0,5%).

Care este numărul necesar de talere? Din raportul molar $m_A : m_B = 1:4$ rezultă

$$\frac{m_A^2 + m_B^2}{2 m_A \cdot m_B} = \frac{1^2 + 4^2}{2 \times 1.4} = \frac{17}{8} \sim 2.$$

Numărul talerelor necesare pentru această separare se află la punctul de intersecţie a ordonatei cu linia $\alpha = 1{,}15$, la punctul de coordonată a abscisei $2 \times 5 \cdot 10^{-3} = 10^{-2}$; $n \sim 1\,200$ talere.

Bibliografie

Keulemans, A. I. M. Gaschromatography, 2nd, ed. 1960.

Glückauf, E.: Trans. Farady Soc., **51**, 1955, p. 34.

REVISTA DE CHIMIE, organ al Ministerului Industriei Petrolului şi Chimiei şi al Consiliului Naţional al Inginerilor şi Tehnicienilor din R.P.R. (C.N.I.T.). Redacţia: Bucureşti, str. Ion Ghica nr. 3, Raion Tudor Vladimirescu, telefon 16.78.78. şi 13.52.23. Revista este editată de Centrul de documentare al industriei petrolului şi chimiei. Abonamentele pentru biblioteci, cabinetele tehnice, individuale se pot achita în numerar sau în contul nostru de virament: Centrul de documentare al industriei petrolului şi chimiei — Sectorul publicaţiilor tehnice, telefon 14.72.10/176. — Bd. N. Bălcescu nr. 16, Raionul 30 Decembrie, cont 136—402—17 B.R.P.R. Filiala 30 Decembrie Bucureşti, Tarif pentru întreprinderi: lei 160 anual. Tarif pentru abonamentele individuale lei 30 anual. Preţul unui exemplar: lei 5. Index 43.404. Taxele poştale plătite în numerar, conform aprobării D.G.P.Tc. nr. 560/11759/1962.

Tiparul executat la Întreprinderea poligrafică nr. 4, Calea Şerban Vodă, nr. 133—135, Bucureşti.

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

Produse chimice:

Acid sulfuric (contact şi cameră)
Acid clorsulfonic
Oleum 20%
Bioxid de sulf lichefiat
Bicromat de sodiu
Anhidridă cromică
Sulfat de sodiu (cristalizat şi anhidru)
Tiosulfat de sodiu (cal. I şi uz foto)
Sulfat de zinc
Sulfat de magneziu
Pămînturi decolorante (Sondafin şi Bamarin)
Phozocrezol

Produse metalurgice:

Plumb tehnic
Plumb pentru acumulator
Ţevi de plumb
Table de plumb
Cupru electrolitic
Seleniu pentru redresoare
Telur tehnic
Litargă
Miniu de plumb

COMBINATUL CHIMICO-METALURGIC BAIA-MARE

DEWAG DRESDEN

AGENȚI DE DEMULARE

Agenții de demulare siliconici
asigură reducerea duratei de prelucrare și a prețului de cost

Emulsia de ulei siliconic MOE 60/T (TGL 8648) (anterior OEE 6004) este un agent de demulare pentru industria de prelucrare a materialelor plastice și a cauciucului. Se poate dilua cu apă în orice proporții.

Agentul de demulare siliconic E 59 pentru rășini de turnare epoxidice și de alte tipuri. Utilizat și la prelucrarea duroplastelor.

Soluția de ulei siliconic OEL 6014 pentru demularea produselor din materiale plastice în special de tip poliamidic.

Utilizarea produselor noastre siliconice prezintă următoarele avantaje:

1. Piesele presate din material plastic sau cauciuc se desprind ușor și cu suprafața netedă din matriță.
2. Matrița rămîne întotdeauna curată și netedă.
3. O singură aplicare permite mai multe demulări.
4. Capacitatea de curgere a uleiului siliconic permite și acoperirea unor suprafețe de formă complicată cu pelicula de demulare.
5. Resturile de siliconi rămase pe piesele obținute sînt fiziologic inofensive.

VEB Chemiewerk Nünchritz
Nünchritz über Riesa

FABRICA DE CERNELURI

produce:

ARTICOLE DE BIROU

DIN **BUCUREȘTI**

Calitate superioară
Sortiment complet

Cerneluri de scris — pentru stilou și documente
Hîrtie copiativă
Panglici pentru mașini de scris
Matrițe de reprodus
Pastă albă de lipit
Ceară roșie pentru sigiliu
Gumă de lipit lichidă
Tușiere și tușuri pentru ștampile
Tușuri pentru desen

ȘOSEAUA VIILOR Nr. 85, TELEFON 23.88.20

HP

FABRICA DE HIRTIE
PETREȘTI

produce

și

livrează

CAIETE DE 200 FILE
CU COPERȚI DIN PCV.
CAIETE ȘCOLARE
SPECIALE.
BLOCNOTES CU MAPĂ
DIN PCV.

CAIETE ȘCOLARE, LINIATE, PENTRU NOTE MUZICALE
ȘI PENTRU DESEN.
BLOCURI DE DIFERITE FORME PENTRU CORESPONDENȚĂ
MAPE DE CORESPONDENȚĂ ÎMBRĂCATE ÎN PCV.
CARNEȚELE DIFERITE CU MAPE DIN PCV.

PORTNOTES CU MAPĂ DIN PCV.
HÎRTIE DE SCRIS SPECIALĂ ȘI DE CONCEPT.
HÎRTIE PENTRU DESEN TIP B
HÎRTIE PENTRU TIPARE.

Fabrica de Hîrtie Mai

PETREȘTI

HP

Fabrica chimică Răștie

Oxid roșu de fier
Oxid galben de fier
Piroluzită tratată
Tanin praf
Sulfat de mangan în soluție

Produse din materiale plastice

Reductoare de turație de diferite tipuri
Utilaj chimic

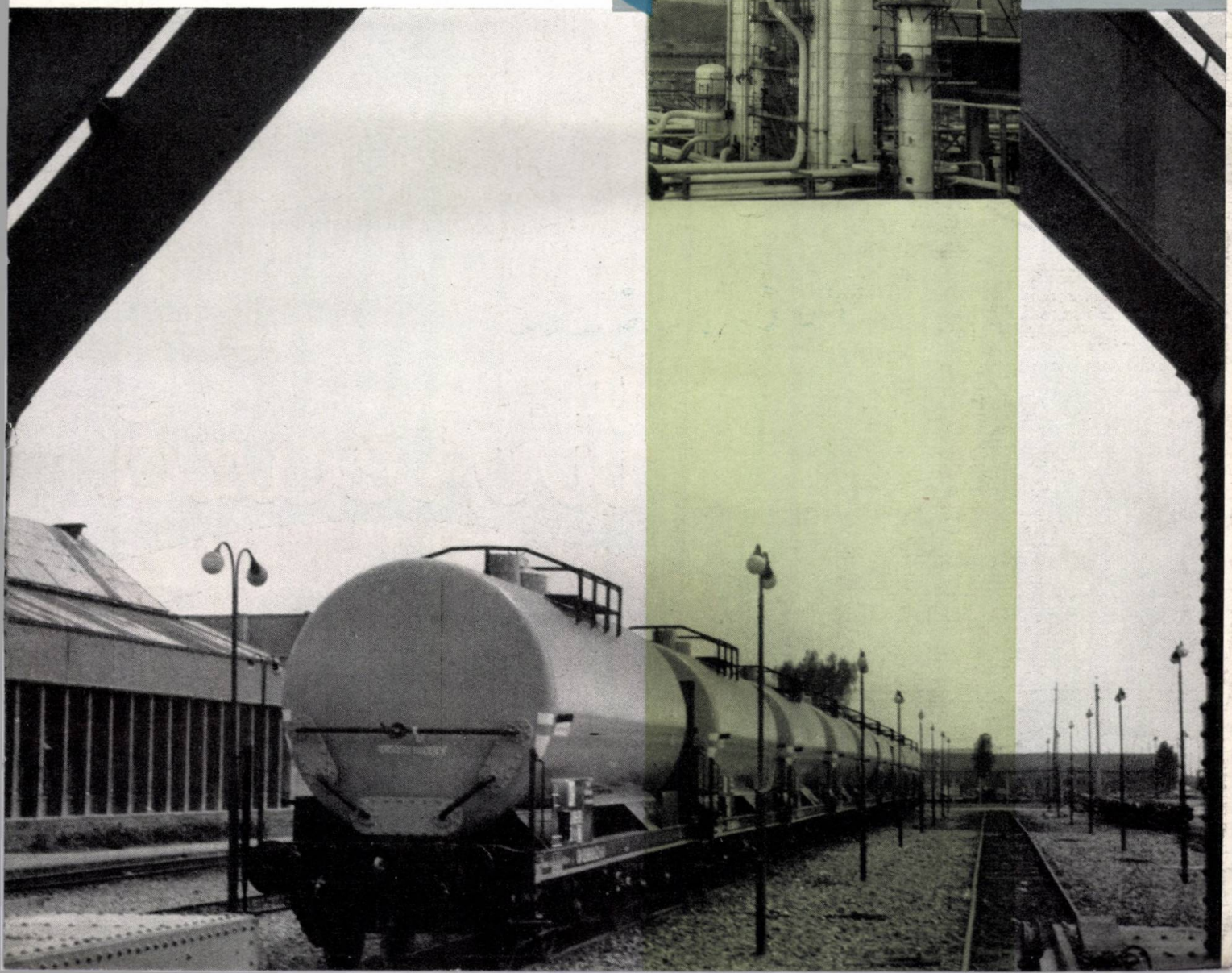
FCO
RĂȘTIE

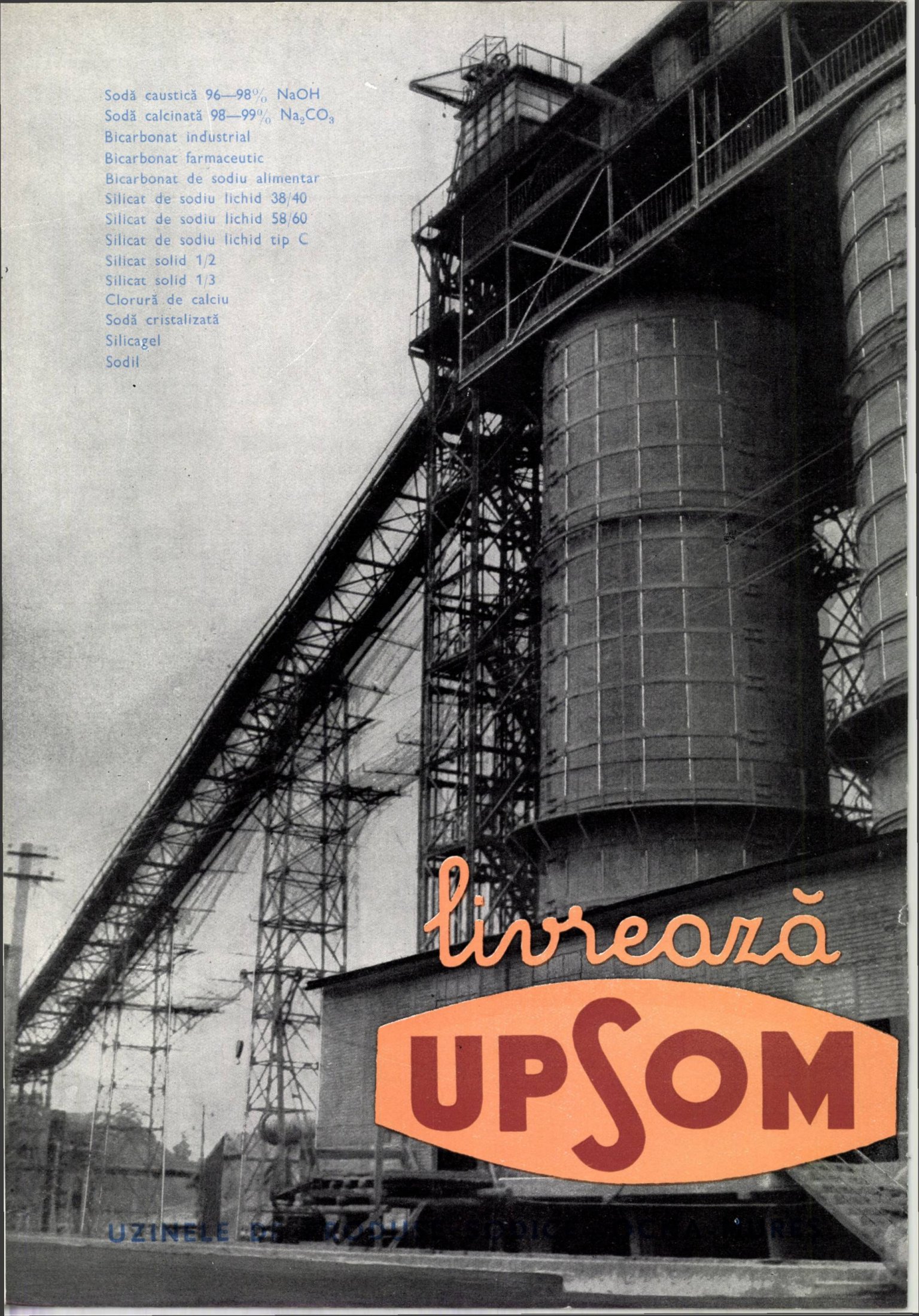
Uzinele 23 AUGUST

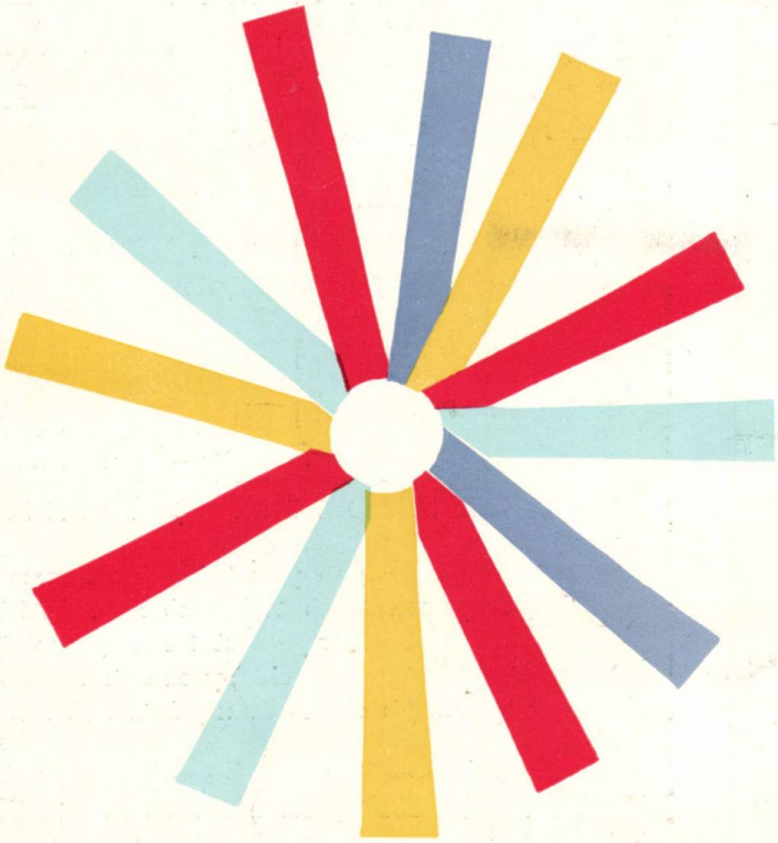
Bd. Muncii nr. 256 ● București ● Tel. 21.60.30

UTILAJE PENTRU INDUSTRIA CHIMICĂ ȘI PETROLIERĂ

- Rezervoare de diferite capacități
- Schimbătoare de căldură de diferite tipuri
- Coloane pentru industria petrolieră
- Vagoane cisterne speciale
- Piese de schimb pentru uzinele chimice



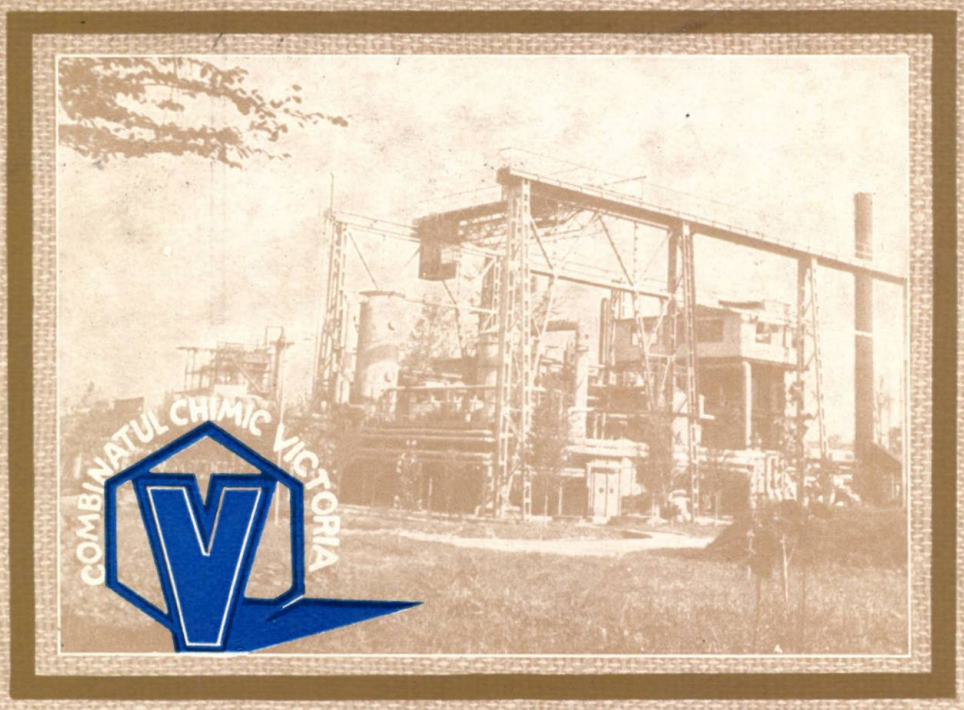

Sodă caustică 96—98% NaOH
Sodă calcinată 98—99% Na_2CO_3
Bicarbonat industrial
Bicarbonat farmaceutic
Bicarbonat de sodiu alimentar
Silicat de sodiu lichid 38/40
Silicat de sodiu lichid 58/60
Silicat de sodiu lichid tip C
Silicat solid 1/2
Silicat solid 1/3
Clorură de calciu
Sodă cristalizată
Silicagel
Sodil
livrează
UPSOM



COLOROM

CODLEA

COLORANȚI PENTRU INDUSTRIA TEXTILĂ ȘI DE PIELĂRIE, PRODUSE INTERMEDIARE, HIRTIE HELIOGRAFICĂ, PRODUSE AJUTĂTOARE PENTRU INDUSTRIA DE CAUCIUC

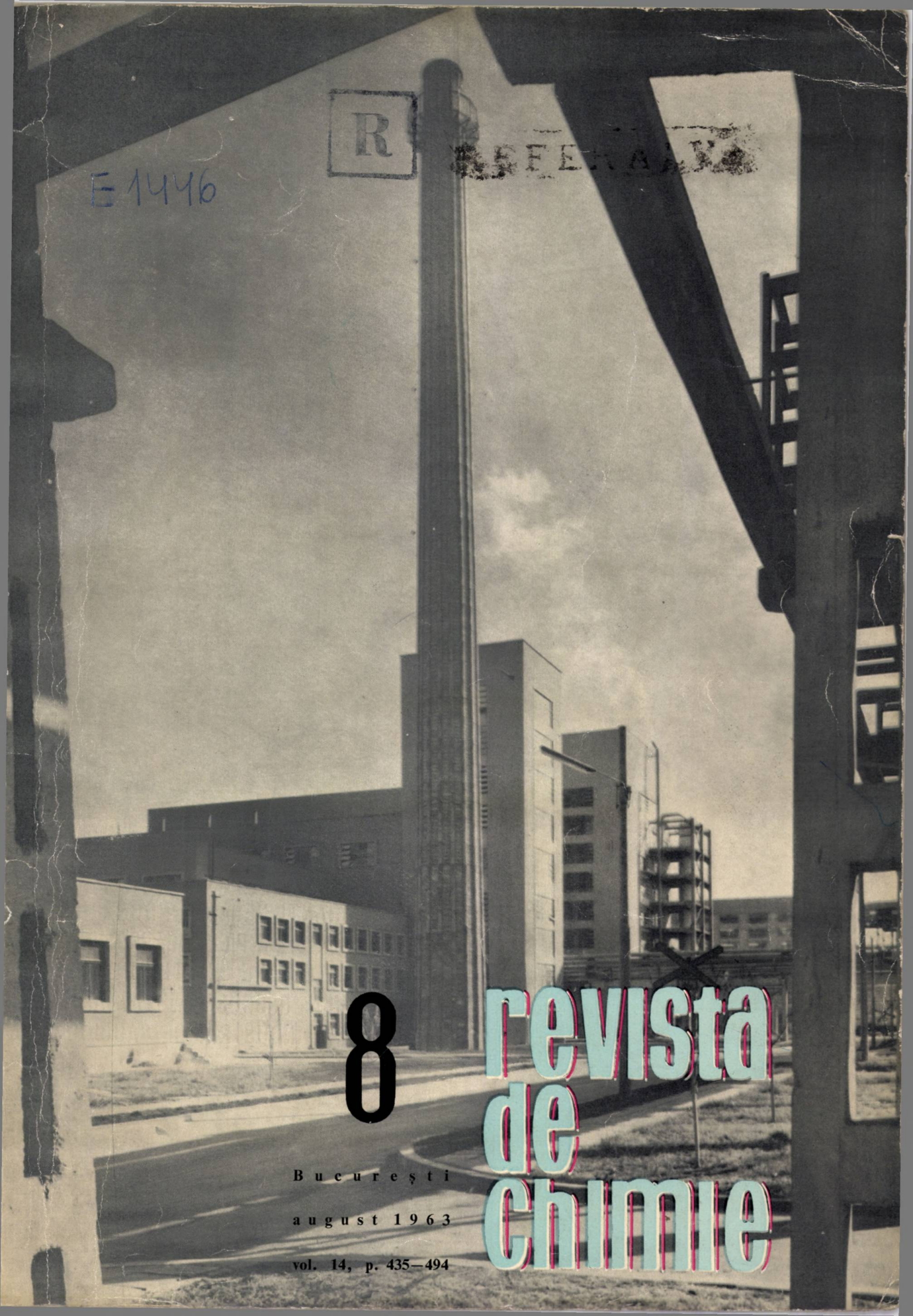


COMBINATUL CHIMIC VICTORIA

LIVREAZĂ:

Amoniac şi produse fabricate din amoniac • Acid sulfuric tehnic şi de acumulatori • Sulfit de sodiu tehnic şi fotografic • Răşini ureo- şi melamino-formaldehidice utilizate în: industria lemnului, industria hîrtiei, industria textilă, industria de lacuri • Formaldehidă 29% • Metanol extra • Ampora — izolant termic şi fonic • Victoria CS-1 — schimbători de ioni pentru dedurizarea apei • Sulfat de hidrazină şi hidrat de hidrazină • Ditolil-metan — agent trans-portor de căldură • Oxigen.

E 1446



8

revista de chimie

București

august 1963

vol. 14, p. 435–494

Colorom
CODLEA

COLORANȚI PENTRU INDUSTRIA TEXTILĂ ȘI DE PIELĂRIE, PRODUSE INTERMEDIARE, HÎRTIE HELIOGRAFICĂ, PRODUSE AJUTĂTOARE PENTRU INDUSTRIA DE CAUCIUC

COLORCOM

CODLEA

E 1446

MAGYAR MŰSZAKI KÖNYVTÁRI ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

REVISTA DE CHIMIE

Cuprins

I. VELEA, O. POPA, D. CORNILESCU şi T. WEXLER 435–436 — O nouă clasă de stabilizatori pentru polimeri vinilici pe bază de compuşi ai borului. Nota II. Sinergisme de compuşi ai borului cu fosfit bibazic de plumb

I. MOLDOVAN şi M. MAN 437–443 — Un nou procedeu pentru obţinerea acidului superfosforic

A. VELNICERIU 444–446 — Proprietăţile fizico-chimice ale mijloacelor chimice pentru protecţia plantelor

J. HERŞCOVICI, M. DUVALMA, A. BRENMAN şi R. STOICA 447–450 — Obţinerea izoprenului din dimetildioxan. Nota IV. Sinteza dimetildioxanului din fracţiunea C_4

S. ŞERBAN 451–454 — Metilamine din metanol şi amoniac

A. TURASSY, A. TUTELEA, V. MERCEA şi M. FRUCHTER 455–460 — Decuprarea continuă a plumbului brut în cuptor electric

CRONICĂ

461–464

LABORATOR

R. RIPAN şi GH. POP 464–465 — Contribuţii la dozarea polarografică a bismutului din plumb în mediu de complexon III

E. DOBRESCU şi T. IONESCU 465–466 — Determinarea spectrală a impurităţilor din aliajele din zinc pur

C. UNGUREANU şi E. FODOR 467–469 — Analiza spectrală a oţelurilor slab aliate

RUBRICA TÎNĂRULUI INGINER

P. SZENTGYÖRGYI 470–473 — Determinarea experimentală a parametrilor de funcţionare a unei instalaţii de deionizare a apei. Modul de calcul al instalaţiilor

GH. VĂSARU 474–478 — Metode de separare a izotopilor stabili. III. Metode bazate pe procese ireversibile

SCURTE COMUNICĂRI

GH. GHIMICESCU şi FL. POPESCU 479–480 — Dispozitiv de cromatografie descendentă cu dizolvanţi uşor volatili

INFORMAŢII ECONOMICE

481–482

DOCUMENTARE

483–486

RECENZII

487–493

COMITETUL DE REDACŢIE

Ing. dr. **I. Moldovan,** redactor responsabil, ing. **Edith Beral,** prof. dr. ing. **E. Bratu,** membru corespondent al Academiei R.P.R., Laureat al Premiului de Stat, ing. **L. Claudian,** conf. **I. Drimuş,** Laureat al Premiului de Stat, ing. **V. Hossu,** ing. **R. Mihail,** Laureat al Premiului de Stat, acad. prof. dr. ing. **C. D. Neniţescu,** Laureat al Premiului de Stat, prof. dr. **I. V. Nicolescu,** acad. prof. dr. ing. **Cr. Simionescu,** Laureat al Premiului de Stat, ing. **Th. Sorin,** prof. dr. ing. **M. Zapan**

Fotografia de pe coperta I reprezintă un aspect de la Uzinele de produse sodice — Govora.

C O L O R

FABRICĂ DE LACURI ŞI VOPSELE
BUCUREŞTI
CALEA 13 SEPTEMBRIE nr. 192

Vopsele pe bază de ulei
(LINOXIN)

Emailuri pe bază de ulei
(INOL-DUROL)

Emailuri pe bază de răşini alchidice
(HEXOL)

Emailuri pe bază de nitroceluloză
(NOVOLIN)

Vopsele pe bază de vinacet
(VINAROM)

Emailuri lovituri de ciocan
(COLODUR)

Emailuri antiacide pe bază de clor-cauciuc
sau copolimeri
(COVIROM şi ANTIACID)

Chituri

Grunduri

Diluanţi

И. Веля, О. Попа, Д. Корнилеску, Т. Векслер, **Новый класс стабилизаторов для виниловых полимеров на основе борных соединений. Заметка II. Синергизмы борных соединений с двухосновным фосфитом свинца.**

Целью работы явилось выявление возможностей повышения термостабильности смесей состоящих из полихлорвинила и пластификатора, при использовании соединений бора и свинца, окиси свинца, свинцового мыла или соединения бора и кальция и фосфита свинца.

Разработанные оптимальные формулы стабилизации могут быть применены для используемых в электротехнике изделий. Использование испытанных компонентов отличается экономическими преимуществами, учитывая их невысокую стоимость и несложную технологию производства.

Rev. Chim. **14**, 8, p. 435
Д.К. 678.743 : 66.022.37 : 546.273

Ю. Молдован и М. Ман, **Новый способ производства суперфосфорной кислоты.**

Изучен и освоен новый оригинальный способ получения суперфосфорной кислоты путем экстракции с помощью полярных растворителей (например, n-бутанол, третичный амиловый спирт), обычной фосфорной кислоты с 32% P_2O_5, получаемой в результате разложения фосфатной руды серной кислотой. Получаемый экстракт подвергают азеотропной перегонке, принимая в учет также воду от обезвоживания ортофосфорной кислоты, в целях рекуперирования растворителя и его рециркуляции. Получаемый продукт содержит 75—76% общей P_5O_2, в том числе 60% в виде полифосфорных кислот, причем продукт практически свободен от примесей, как например железа, алюминия и фтора.

Rev. Chim. **14**, 8, p. 437
Д.К. 546.185--33 : 661.634

А. Велничериу, **Физико-химические свойства химических средств для защиты растений. II. К вопросу расчета удельной поверхности и среднего диаметра пестицидных порошков.**

В статье выводится обобщенная формула расчета удельной поверности, применительно к смесям, компоненты которых обладают различными удельными весами. Обобщенная формула включает также частные формулы, установленные в ходе предшествовавших расчетов.

Rev. Chim. **14**, 8, p. 444
Д.К. 632.95

Ж. Гершкович, М. Дувалма, А. Бренман и Р. Стойка, **Получение изопрена из диметилдиоксана. Заметка IV. Синтез диметилдиоксана из фракции C_4.**

Рассматривается ряд аспектов, связанных с синтезом 4,4-диметил-1,3-диоксана, являющегося промежуточным продуктом при производстве изопрена из формалдегнда и фракции C_5.

Присутствующие алкены реагируют раздельно с различными скоростями, что позволяет получить диоксан без каких либо нежелательных примесей. Реакция была применена в целях получе-

Содержание

И. Веля, О. Попа. Д. Корнилеску, Т. Векслер, Новый класс стабилизаторов для виниловых полимеров на основе борных соединений. Заметка II. Синергизмы борных соединений с двухосновным фосфитом свинца 435
Ю. Молдован и М. Ман. Новый способ производства суперфосфорной кислоты 437
А. Велничериу, Физико-химические свойства химических средств для защиты растений. II. К вопросу расчета удельной поверхности и среднего диаметра пестицидных порошков 444
Ж. Гершкович, М. Дувалма, А. Бренман и Р. Стойка, Получение изопрена из диметилдиоксана. Заметка IV. Синтез диметилдиоксана из фракции C_4 447
С. Шербан, Метиламины из метанола и аммиака 451
А. Турасси, А. Тутеля, В. Мерча и М. Фруктер, Непрерывное обезмеживание сырого свинца в электрической печи 455
ХРОНИКА 461

ЛАБОРАТОРИЯ

Р. Рипан и Г. Поп, К вопросу полярографического определения висмута в свинце, в среде комплексона III 464
Е. Добреску и Д. Ионеску, Спектральное определение примессей в сплавах из чистого цинка 465
К. Унгуряну и Е. Фодор, Спектральный анализ малолегированных сталей 467

РАЗДЕЛ МОЛОДОГО ИНЖЕНЕРА

П. Сэнтгеорги, Экспериментальное определение параметров работы установки для деионизации воды. Метод расчета установок. 470
Г. Вэсару, Методы разделения устойчивых изотопов. III. Методы основанные на необратимых процессах 474

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Г. Гимическу и Ф. Попеску, Устройство для нисходящей хроматографии с легко летучими растворителями 479

ЭКОНОМИЧЕСКИЕ ИНФОРМАЦИИ 481
ДОКУМЕНТАЦИЯ 483
КРИТИКА И БИБЛИОГРАФИЯ 487

ния 2,6-двузамещенных 4,4-диметил-1,3-диоксанов из фракции C_4. Приводятся данные относительно механизма и кинетики реакции.

Rev. Chim. **14**, 8, p. 447
Д.К. 547.315.2 : 547.841

С. Шербан, **Метиламины из метанола, и аммиака.**

После освещения состояния технологии производства метиламинов, рассматриваются результаты достигнутые на опытной установке в Институте «Химигаз». При проведении опытов систематиически изучены параметры имеющих место процессов, причем наряду с технологией производства метиламинов был установлен также комплекс элементов необходимых для промышленного освоения производства.

Rev. Chim. **14**, 8, p. 451
Д.К. 547.233 : 547.261

А. Турасси, А. Тутеля, В. Мерча и М. Фрухтер, **Непрерывное обезмеживание сырого свинца в электрической печи.**

На опытной и полупромышленной установках был исследован технологической процесс непрерывного обезмеживания, допускающий непосредственное разделение меди и свинца, причем в качестве оборудования используется электрическая печь. При этом были установлены параметры процесса, расходные показатели и качество продуктов для обезмеживания сырого свинца, содержащего 1—1,5% Cu. Достигнутая степень обезмеживания (0,2—0,25% Cu) позволила непосредственно применить свинец для отливки анодов, с целью использования последних на установке электролитического рафинажа. Приблизительный экономический расчет показывает, что непрерывное обезмеживание в электрической печи имеет значительные преимущества по сравнению с грубым периодическим обезмеживанием, с последующей переработкой медных шлаков.

Rev. Chim. **14**, 8, p. 455
Д.К. 669.44 : 669.35.4

Р. Рипан и Г. Поп, **К вопросу полярографического определения висмута в свинце, в среде комплексона III.**

Предлагаемый метод определения висмута в свинце продолжается приблизительно один час. Были подсчитаны потери висмута в результате его соосаждения сульфатом свинца (относительная погрешность составляет приблизительно 23%).

Разработанный метод применим также для одновременного определения меди и висмута. Висмут можно определять в соотношении 0,025% и медь в соотношении 0,01%.

Rev. Chim. **14**, 8, p. 464
Д.К. 546.87 : 546.815 : 545.33

Е. Добреску и Д. Ионеску, **Спектральное определение примесей в сплавах из чистого цинка.**

Метод основан на принципе Русанова, причем его применение для руды распространяется на сплавы. Метод состоит из визуальной оценки интенсивности аналитических линий, порядок чувствительности которых находится в тесной связи с пределами концентрации.

Rev. Chim. 14, 8, p. 465
Д.К. 546.47—1 : 545.82

К. Унгуряну и Е. Фодор, **Спектральный анализ малолегированных сталей.**

Излагается метод спектрального определения добавок Ni, Cr, Mn и Si в малолегированных сталях. Использованная аппаратура состояла из набора Цейсса и спектрографа ISP—22. Было исследовано влияние размеров образцов и сортов стали на калибровочные кривые. Точность метода находится в пределах $\pm$ 1,3 и 4,3%

Rev. Chim. **14**, 8, p. 467
Д.К. 669.15—194 : 545.82

П. Сэнтгеорги, **Экспериментальное определение рабочих параметров установки для деионизации воды. Метод расчета установок.**

Описывается способ определения экспериментальных параметров, необходимых при проектировании установки для деионизации воды, а также способ расчета этих установок. С помощью установленных параметров произведен расчет установки для получения 150—200 л деионизированной воды, при дебите 12 л/час. Удельная электропроводимость полученной воды находилась в пределах $0{,}5.10^{-6} - 2{,}5.10^{-6}\ \Omega/см^{-1}$.

Rev. Chim. **14**, 8, p. 470
Д.К. 663.63 : 543.32

Г. Вэсару, **Методы разделения устойчивых изотопов. III. Методы основанные на необратимых процессах.**

Освещается теория элементарного эффекта и термодиффузионной колонны, а также области применения термодиффузии в технике разделения изотопов.

Rev. Chim. **14**, 8, p. 474
Д.К. 539.155.2 : 542.63.05

Г. Гимическу и Ф. Попеску, **Устройство для нисходящей хроматографии с легко летучими растворителями.**

Предлагается прибор для нисходящей хроматографии, при применении легко летучих растворителей. Прибор обладает следующими характеристиками: отличная гидравлическая герметизация; введение подвижной фазы без контакта насыщенной внутренней среды с внешней средой; кругообразное расположение хроматограмм, благодаря чему создается возможность увеличения числа бумажных полосок, без необходимости увеличения размеров установки.

Re.v Chim. **14**, 8, p. 479
Д.К. 545.844

I. Velea, O. Popa, D. Cornilescu and T. Wexler: **A new class of stabilizers for vinyl polymers based on boron compounds.** Note II. **Synergisms of boron compounds with dibasic lead phosphite.**

The authors studied the possibility of increasing the heat stability in mixtures of polyvinyl chloride and plasticizers using boron and lead compounds, lead oxide, lead soap or boron and calcium compound and lead phosphite.

The optimum stabilization formulae established are applicable to electrotechnical products. The use of the above mentioned compounds is economically advantageous in view of their low cost and easy manufacturing technology.

Rev. Chim. **14**, 8, p. 435
D.C. 678.743 : 66.022.37 : 546.273

I. Moldovan and M. Man: **A new process of preparing the superphosphoric acid.**

An original method has been worked out for obtaining superphosphoric acid by extraction with polar solvents (as for instance: *n*-butanol, tertiary amyl alcohol) applied to the usual phosphoric acid with 32% P_2O_5 obtained by attacking the phosphatic rock with sulphonic acid. The resulting extract is distillated azeotropically taking also into account the dehydration water of the ortophosphoric acid in view of solvent recovery and recirculation. The product obtained contains 75—76% of total P_2O_5, 60% of which in form of polyphosphoric acids being practically free of impurities such as iron, aluminium and fluorine.

Rev. Chim. **14**, 8, p. 437
D.C. 546.185—33 : 661.634

A. Velniceriu: **Some physical and chemical properties of pesticides. II. A contribution to calculating the specific surface and mean diameter of pesticide powders.**

A generalized formula is being deduced for the calculus of the specific surface applied to mixtures with components of different densities. The general formula also includes the previously established particular formulae.

Rev. Chim. **14**, 8, p. 444
D.C. 632.95

J. Herşcovici, M. Duvalma, A. Brenman and R. Stoica: **The obtention of isoprene from dimethyldioxane.** Note IV. **The synthesis of dimethyldioxane from the C_4 fraction.**

Some aspects are presented of the synthesis of 4,4-dimethyl-1,3-dioxane, intermediary for isoprene, from formaldehyde and the C_4 fraction.

The present alkenes react individually and at different speeds allowing to obtain dioxane free from unwanted impurities. The reaction has been extended to the obtention of several disubstituted 4,4-dimethyl-1,3-dioxanes 2,6 from the C_4 fraction. Some data are given concerning the mechanism and kinetics of the reaction.

Rev. Chim. **14**, 8, p. 447
D.C. 547.315.2 : 547.841

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONTI 1883

Contents

I. Velea, O. Popa, D. Cornilescu and T. Wexler, **A new class of stabilizers for vinyl polymers based on boron compounds. Note II. Symergisms of boron compounds with dibasic lead phosphite** 435

I. Moldovan and M. Man, **A new process of preparing the superphosphoric acid** 437

A. Velniceriu, **Some physical and chemical properties of pesticides. II. A contribution to calculating the specific surface and mean diameter of pesticide powders** 444

J. Herşcovici, M. Duvalma, A. Brenman et R. Stoica, **The obtention of isoprene from dimethyldioxane. Note IV. The synthesis of dimethyldioxane from the C_4 fraction** 447

S. Şerban, **Methylamines from methanol and ammonia** 451

A. Turassy, A. Tutelea, V. Mercea and M. Fruchter, **The continuous decoppering of rough lead in electric furnaces** 455

CHRONICLE 461

LABORATORY

R. Ripan and Gh. Pop, **A contribution to the polarographic determination of bismuth in lead in a complexon III medium** 464

E. Dobrescu and T. Ionescu, **The spectral determination of impurities in pure zinc alloys** 465

C. Ungureanu and E. Fodor, **The spectral analysis of poor alloyed steels** 467

THE YOUNG ENGINEER'S GUIDE

P. Szentgyörgyi, **The experimental determination of the working parameters of a water deionization installation. The calculus of the installations** 470

Gh. Vásaru, **Some methods of separating the stable isotopes. III. Methods based on irreversible processes** 474

BRIEF REPORTS

Gh. Ghimicescu and Fl. Popescu, **A descending chromatography device with readily volatile solvents** 479

ECONOMIC NEWS 481

DOCUMENTATION 483

REWIEWS 487

S. Şerban: **Methylamines from methanol and ammonia.**

After a brief presentation of the stage reached by the technology of methylamine production, some information is given on the results obtained in a pilot plant of the « Chimigaz » institute. The parameters of the processes involved have been systematically studied during the tests establishing not only the manufacturing technology of methylamines but also the complexity of elements required by an industrialscale production.

Rev. Chim. **14**, 8, p. 451
D.C. 547.233 : 547.261

A. Turassy, A. Tutelea, V. Mercea and M. Fruchter: **The continuous decoppering of rough lead in electrical furnaces.**

The technological process of continuous decoppering, which allows the direct separation of copper from lead has been studied in the pilot and semi-industrial stages using the electrical furnace. The working parameters, consumption indexes and quality of products have been established for the decoppering of rough lead with 1—1,5% Cu. The decoppering degree achieved (0,2—0,25% Cu) allowed the direct utilization of lead by casting it into the anodes and using it in the electrolytic refining installation. It is concluded from the estimative economic calculus carried out that the continuous decoppering in electrical furnaces is more advantageous than the discontinuous decoppering with subsequent processing of cupreous crusts.

Rev. Chim. **14**, 8, p. 455
D.C. 669.44 : 669.35.4

R. Ripan and Gh. Pop: **A contribution to the polarographic determination of bismuth in lead in a complexon III medium.**

The method suggested for the determination of bismuth in lead requires nearly one hour. The bismuth losses by coprecipitation with lead sulphate are calculated (the relative error being about 23%).

This method is also applicable to the simultaneous determination of copper. It allows the determination of bismuth in proportion of 0,025% and copper of 0,01%.

Rev. Chim. **14**, 8, p. 464
D.C. 546.87 : 546.815 : 545.33

E. Dobrescu and T. Ionescu: **The spectral determination of impurities in pure zinc alloys.**

The method is based on the Rusanov principle extended from ores to alloys, consisting in the visual appreciation of the intensity of analytical lines, whose sensibility is closely correlated with concentration limits.

Rev. Chim. **14**, 8, p. 465
D.C. 546.47—1 : 545.82

C. Ungureanu and E. Fodor: **The spectral analysis of poor alloyed steels.**

One describes a method of determining by spectral analysis the Ni, Cr, Mn and Si additions in poor alloyed steels. The apparatus used was the Zeiss set and the set of the ISP-22 spectrograph.

The influence was studied of test piece size and steel type on standard curves. The accuracy of the method ranges from ± 1,3 to 4,3%.

Rev. Chim. **14**, 8, p. 467
D.C. 669.15—194 : 545.82

P. Szentgyörgyi: **The experimental determination of the working parameters of a water deionization installation. The calculus of the installations.**

The author describes the way of determining the experimental parameters involved in the designing of a water deionization installation as well as the calculus of such equipment. By means of the parameters established the calculus was made of an installation supplying 150—200 l of deionized water at a flow capacity of 12 l/h. The specific electrolytic conductibility of water thus obtained ranged from $0{,}5.10^{-6}$—$2{,}5.10^{-6}\ \Omega/cm^{-1}$.

Rev. Chim. **14**, 8, p. 470
D.C. 663.63 : 543.32

Gh. Văsaru: **Some methods of separating the stable isotopes. III. Methods based on irreversible processes.**

One presents the theory of the elementary effect and thermal diffusion column as well as the application of thermodiffusion in the field of isotope separations.

Rev. Chim. **14**, 8, p. 474
D.C. 539.155.2 : 542.63.05

Gh. Ghimicescu and Fl. Popescu: **A descending chromatography device with readily volatile solvents.**

A descending chromatography device is proposed where readily volatile solvents are used. Its characteristics are: perfect hydraulic tightness, introduction of the mobile phase without the saturated internal medium coming into contact with the outside, circular disposition of chromatograms allowing to increase the number of paper bands without enlarging the installation.

Rev. Chim. **14**, 8, p. 479
D.C. 545.844

I. Velea, O. Popa, D. Cornilescu et T. Wexler, **Une nouvelle classe de stabilisants pour polymères vinyliques à base de composés du bore. Note II. Synergisme des composés du bore avec le phosphite dibasique de plomb** 435

I. Moldovan et M. Man, **Un nouveau procédé de fabrication de l'acide superphosphorique** 437

A. Velniceriu, **Propriétés physico-chimiques des agents chimiques pour la protection des plantes. II. Contribution au calcul de la surface spécifique et du diamètre moyen des poudres de pesticides** .. 444

J. Herşcovici, M. Duvalma, A. Brenman et R. Stoica, **Obtention de l'isoprène à partir du diméthyldioxane. Note IV. Synthèse du diméthyldioxane à partir d'une coupe C_4** 447

S. Şerban, **Méthylamines à partir de méthanol et d'ammoniac** 451

A. Turassy, A. Tutelea, V. Mercea et M. Fruchter, **Elimination continue du cuivre dans le plomb brut au four électrique** 455

CHRONIQUE 461

LABORATOIRE

R. Ripan et Gh. Pop, **Contribution au dosage polarographique du bismuth dans le plomb en milieu de complexon III** 464

E. Dobrescu et T. Ionescu, **Détermination spectrale des impuretés dans les alliages de zinc pur** .. 465

C. Ungureanu et E. Fodor, **Analyse spectrale des aciers faiblement alliés** 467

RUBRIQUE DU JEUNE INGÉNIEUR

P. Szentgyörgyi, **Détermination expérimentale des paramètres de fonctionnement d'une installation de désionisation de l'eau. Mode de calcul des installations** 470

Gh. Văsaru, **Méthodes de séparation des isotopes stables. III. Méthodes basées sur des processus irréversibles** 474

BRÈVES COMMUNICATIONS

Gh. Ghimicescu et Fl. Popescu, **Dispositif de chromatographie descendante avec des solvants très volatils** 479

INFORMATIONS ÉCONOMIQUES 481

DOCUMENTATION 483

BIBLIOGRAPHIE 487

Sommaire

I. Velea, O. Popa, D. Cornilescu und T. Wexler, **Eine neue Klasse von Stabilisatoren für Vinylpolymeren auf Basis von Borverbindungen. II-te Notiz. Synergismen von Borverbindungen mit zweibasischem Bleiphosphat** 435

I. Moldovan und M. Man, **Ein neues Herstellungsverfahren von Superphosphorsäure** 437

A. Velniceriu, **Physikalisch-chemische Eigenschaften der chemischen Schädlingsbekämpfungsmittel. II. Beiträge zur Berechnung der spezifischen Oberfläche und des Mitteldurchmessers von Pestizidpulvern** 444

J. Herşcovici, M. Duvalma, A. Brenman und R. Stoica, **Die Erzeugung von Isopren aus Dimethyldioxan. IV-te Notiz. Die Synthese von Dimethyldioxan aus der Fraktion C_4** 447

S. Şerban, **Methylamine aus Methanol und Ammoniak** 451

A. Turassy, A. Tutelea, V. Mercea und M. Fruchter, **Die kontinuierliche Entkupferung von Rohblei im Elektroofen** 455

CHRONIK 461

LABORATORIUM

R. Ripan und Gh. Pop, **Beiträge zur polarographischen Bestimmung von Wismut in Blei in Komplexon III — Medium** 464

E. Dobrescu und T. Ionescu, **Die spektrochemische Bestimmung von Verunreinigungen in Legierungen aus reinem Zink** 465

C. Ungureanu und E. Fodor, **Die Spektralanalyse von schwach legierten Stählen** 467

FÜR DEN JUNGINGENIEUR

P. Szentgyörgyi, **Die experimentelle Bestimmung der Arbeitsparameter einer Wasserentionisierungsanlage. Berechnungsart der Anlagen** 470

Gh. Văsaru, **Trennungsmethoden für stabile Isotopen. III. Methoden auf Basis von nichtreversiblen Prozessen** 474

KURZREFERATE

Gh. Ghimicescu und Fl. Popescu, **Apparat für absteigende Chromatographie mit flüchtigen Lösungsmitteln** 479

WIRTSCHAFTLICHE INFORMATIONEN 481

DOKUMENTIERUNG 483

BUCH—UND ZEITSCHRIFTENBBESPRECHUNGEN 487

Inhalt

ROMANIA

EXPORTLEMN

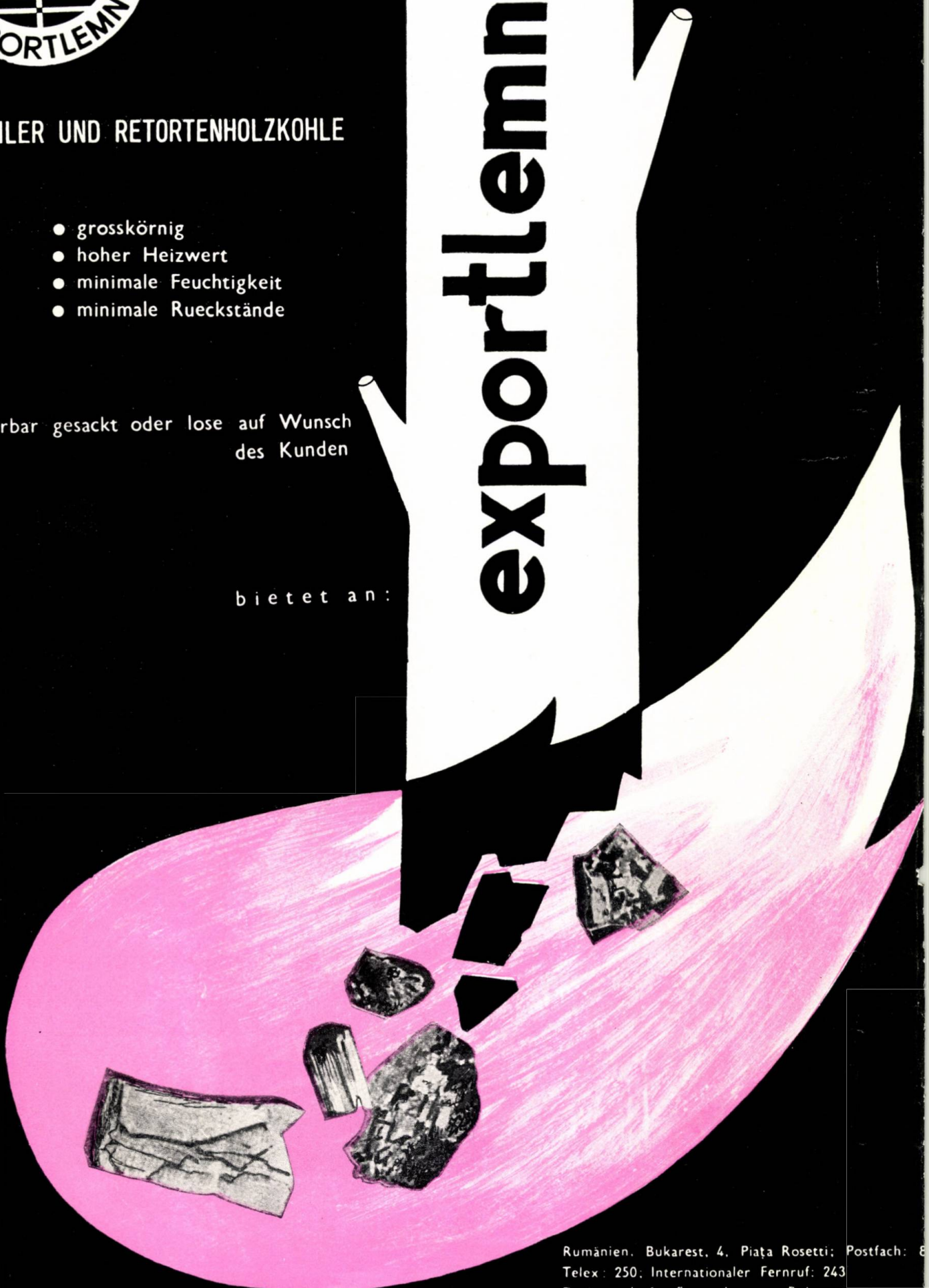
MEILER UND RETORTENHOLZKOHLE

- grosskörnig
- hoher Heizwert
- minimale Feuchtigkeit
- minimale Rueckstände

lieferbar gesackt oder lose auf Wunsch des Kunden

bietet an:

exportlemn



Rumänien. Bukarest, 4, Piaţa Rosetti; Postfach: 8
Telex: 250; Internationaler Fernruf: 243
Drahtanschrift: Exportlemn — Bukarest

O NOUĂ CLASĂ DE STABILIZATORI PENTRU POLIMERI VINILICI PE BAZĂ DE COMPUȘI AI BORULUI

Nota II. Sinergisme de compuși ai borului cu fosfit bibazic de plumb

I. Velea, O. Popa, D. Cornilescu și T. Wexler

În continuarea lucrărilor publicate [1] s-a efectuat o serie de încercări în vederea obținerii unui material pe bază de policlorură de vinil și plastifiant, care să înceapă să elibereze acid clorhidric după un timp cît mai lung de încălzire la temperatura de 200°C. În acest sens s-au experimentat diverși compuși anorganici ai borului în amestec cu alte substanțe cu care creează sinergisme.

Stabilitatea ridicată la temperatura de 200°C s-a urmărit avînd în vedere obținerea unui amestec pentru uzul electrotehnic care să poată fi supus unui tratament termic cît mai sever.

Pentru atingerea condiției impuse s-a pornit de la următoarele premise:

— Evitarea reacțiilor de degradare a policlorurii de vinil pentru articole electrotehnice se face, de obicei, cu diferiți compuși ai plumbului [2].

— Reacția cea mai probabilă de degajare a acidului clorhidric care duce la degradarea rapidă a polimerului este cea prin care se elimină acid clorhidric în aceeași macromoleculă de policlorură de vinil, formîndu-se astfel duble legături, care se degradează oxidativ.

— În mod frecvent, utilizînd fosfit de plumb în proporții de 1—2% față de polimer, se obțin amestecuri cu rezistență bună la lumină și în timp [3], blocînd parțial pozițiile în care clorul poate reacționa cu hidrogenul de la atomul de carbon vecin, evitînd formarea dublelor legături, care ulterior se pot degrada oxidativ.

În urma acestor considerente s-a trecut la verificarea experimentală a posibilității de obținere a unui sinergism pozitiv între compușii respectivi ai borului, oxid de plumb și fosfit de plumb.

Încercările au fost efectuate cu policlorură de vinil de suspensie, produsă de « Uzinele chimice Turda », și tip Vipla, produsă de firma Montecatini-Italia, cu o valoare $K = 70$.

Amestecurile au fost efectuate prin omogenizare într-un mojar și apoi vălțuite circa 10 min. Temperatura cilindrilor valțului a fost menținută la 150—155°C. Fricțiunea cilindrilor valțului a fost de 1: 1,2, iar greutatea șarjei circa 200 g. După vălțuire, foaia obținută a fost răcită liber în aer și s-au tăiat epruvete pentru determinarea stabilității.

Timpul după care se degajă acid clorhidric atunci cînd epruvetele au fost încălzite la 200°C s-a determinat după metoda cu Roșu de Congo.

În tabela 1 sînt redate încercările de stabilire a sinergismului optim pentru condițiile impuse. Din examinarea datelor obținute rezultă următoarele:

— Între fosfitul de plumb și compusul de bor și plumb se formează un ușor sinergism de stabilitate termică, timpul de degajare a acidului clorhidric din

Tabela 1

REZULTATE EXPERIMENTALE ASUPRA SINERGISMULUI DE STABILITATE TERMICĂ LA 200°C ÎNTRE COMPUȘII ANORGANICI DE BOR, CALCIU ȘI PLUMB; OXID DE PLUMB, STEARAT DE PLUMB ȘI FOSFIT BIBAZIC DE PLUMB

Componenții amestecului	Numărul probelor, părți în greutate															
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Policlorură de vinil	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90
Dioctilftalat	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
Compus de bor și plumb	0	0	2	0	0	0	2	2	2	0	0	0	2	2	2	0
Compus de bor și calciu	0	0	0	0,5	0	0	0,5	0	0	0,5	0,5	0	0,5	0,5	0	0,5
Oxid de plumb	0	0	0	0	2	0	0	2	0	2	0	2	2	0	2	2
Stearat de plumb	0	0	0	0	0	0,5	0	0	0,5	0	0,5	0,5	0	0,5	0,5	0,5
Fosfit bibazic de plumb	1	2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Carbonat de calciu	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Bioxid de titan	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Ulei de transformator	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Stabilitate termică la 200°C, min.	38	49	41	29	61	38	45	77	50	57	41	87	85	53	95	95

amestecul de policlorură de vinil în condițiile metodei de încercare se modifică foarte puțin (proba 3).

— Combinația dintre compusul de bor și calciu și fosfitul de plumb produce un sinergism negativ, timpul de degajare a acidului clorhidric din amestecul de policlorură de vinil scade considerabil (proba 4).

— Sinergism pozitiv se obține utilizînd fosfit de plumb atît în prezența săpunului de plumb (stearat de plumb), cît și în prezența compusului de bor și calciu, dacă în prezența acestora se află compusul de bor și plumb (probele 7, 9).

— Sinergism puternic pozitiv, în sensul obținerii unui timp îndelungat de încălzire la 200°C pînă ce se detectează o dezvoltare de acid clorhidric, se formează între un compus de bor și plumb, oxid de plumb, fosfit de plumb și săpun de plumb (stearat de plumb) sau un compus de bor și calciu (proba 13, 15), sau un compus de bor și calciu, oxid de plumb, fosfit de plumb și săpun de plumb (proba 16).

Formulele de stabilizare 13, 15 și 16 au fost considerate bune pentru a oferi un coeficient de siguranță mai mare și au fost încercate cu succes pe utilaje industriale. Aceste formule de stabilizare au fost de asemenea considerate acceptabile și din punct de vedere economic.

Concluzii

Din experimentările efectuate a rezultat posibilitatea creșterii stabilității la încălzire a amestecurilor de policlorură de vinil și plastifiant utilizînd compuși de bor și plumb, oxid de plumb, săpun de plumb sau compus de bor și calciu și fosfit de plumb.

Formulele de stabilizare găsite optime au aplicabilitate în produsele utilizate în electrotehnică.

Utilizarea componenților folosiți oferă avantaje economice ținînd seamă de prețul scăzut și de tehnologia de fabricare simplă.

Bibliografie

1. Velea, I., Wexler, T., Cornilescu, D. O nouă clasă de stabilizatori pentru polimeri vinilici pe bază de compuși ai borului. În: Rev. Chim. **14**, nr. 1, ian. 1963, p. 13—17.
2. Parker, W. Teoria stabilizării policlorurii de vinil și stabilizatorii. În: Materie Plastiche, nr. 12, dec. 1956, p. 1 029—1 035.
   Golding și Brage. Polimeri și rășini — Chimia și tehnologia lor. Princenton, van Nostrand, 1959, p. 414—415.
   Schultz, G. Materiale plastice, o introducere despre chimia și tehnologia lor. München, 1959, p. 282—290.
   Horun, S. Alegerea stabilizatorilor pentru PCV. În: Rev. Chim. **13**, nr. 10, oct. 1961, p. 575—585.
   Bonfiglio, G. Stabilizatori pentru polimeri clorvinilici. În: Materie Plastiche, nr. 4, apr. 1958, p. 365—368.
   Popova, T. V. și Ianovski, D. M. Despre influența cîtorva stabilizatori asupra proprietăților termomecanice ale policlorurii de vinil. În: Visokomolekulearnie Soedineniia, nr. 12, dec. 1961, p. 1 782 — 1 786.
3. Hendrichs, G. G., White, E. L. și Balley, D. Ș. În: Ind. and Engng. Chem., nr. 10, oct. 1950, p. 899—902.
   Weicksel, I. A. Absorbanți de radiații ultraviolete. În: Modern Plastics, nr. 9, sept. 1961, p. 458—468.

I. Moldovan și Marinela Man

UN NOU PROCEDEU PENTRU OBȚINEREA ACIDULUI SUPERFOSFORIC

Referativa
12522/64

Avantajele folosirii îngrășămintelor foarte concentrate au dus la studii privind elaborarea de procedee pentru fabricarea unor îngrășăminte superioare și la un preț de cost cît mai scăzut.

În acest sens, începînd din anul 1956, s-a studiat producerea acidului fosforic de concentrație mare, în cadrul procedeului electrotermic, în două trepte. M. M. Striplin și colaboratorii au pus la punct un procedeu de obținere a unui acid supraconcentrat ca și oleumul, cunoscut sub numele de acid superfosforic termic, și care conține 76% P_2O_5, ceea ce echivalează cu 105% acid ortofosforic (H_3PO_4). Acidul fosforic normal conține 55% P_2O_5, corespunzînd la 75% H_3PO_4.

Datele lui Hutti și Gartaganis arată că acidul superfosforic cu un conținut de 76% P_2O_5 conține circa 49% din fosfor sub formă de acid ortofosforic, 42% sub formă de acid pirofosforic ($H_4P_2O_7$), 8% sub formă de acid tripolifosforic ($H_5P_3O_{10}$) și 1% sub formă de acid tetrapolifosforic ($H_6P_4O_{13}$). Deși conținutul în P_2O_5 al acidului superfosforic este între cel al H_3PO_4 de 100% (72,4% P_2O_5) și cel al acidului pirofosforic (79,8% P_2O_5), ambii solizi la temperatura camerei, acidul superfosforic este lichid la temperaturi suficient de scăzute pentru a fi transportat și depozitat în rezervoare expuse la intemperii.

Studiile efectuate de Z. T. Wakefield și G. P. Egan privind punctele de solidificare a acizilor — ale căror compoziții sînt cuprinse între cea a acidului ortofosforic și cea a acidului pirofosforic — arată că acidul superfosforic cu un conținut de 76% P_2O_5 se apropie de compoziția eutectică (75,4% P_2O_5 la 16°C) la care se ajunge destul de brusc din ambele părți. Lichidele aflate în apropierea compoziției eutectice au tendința puternică de a se suprarăci pe perioade îndelungate, chiar și atunci cînd sînt însămînțate cu cristale, o caracteristică avantajoasă pentru manipularea acidului.

Acidul superfosforic s-a obținut prin arderea fosforului electrotermic, în instalația de fabricare a acidului fosforic termic obișnuit. Cu unele modificări simple aduse acestei instalații, care permit înlocuirea parțială a apei de stropire cu acid diluat, s-au realizat producerea acidului superfosforic și evitarea unei coroziuni intense a utilajului.

Rezultatele obținute într-o instalație-pilot cu o capacitate de 1,1 t fosfor ars/h au arătat posibilitatea fabricării acidului superfosforic într-o instalație de acid fosforic electrotermic de tip obișnuit. Costul de fabricare a acidului superfosforic pe unitatea de P_2O_5 nu este cu mult mai mare decît cel al acidului termic obișnuit.

Acidul fosforic obținut pe cale electrotermică este lipsit de impurități, deci, calitativ, este superior acidului fosforic obținut prin atac umed. Investiția specifică și prețul de cost mai redus la procedeul umed au extins mult acest procedeu. Ca urmare a extinderii fabricării îngrășămintelor lichide complexe și pentru a bloca impuritățile care duceau la obturarea duzelor de la utilajele de aplicare, s-a impus rezolvarea obținerii acidului superfosforic și pe această cale.

Acidul superfosforic pe cale umedă se obține prin deshidratarea acidului ortofosforic pînă la punctul cînd se formează piro-, poli- și cantități mici de acid metafosforic.

Înainte ca concentrarea acidului ortofosforic să ajungă pînă la 100%, începe să se formeze acidul pirofosforic; continuînd deshidratarea, concentrația lui crește pe măsură ce alți acizi fosforici condensați ajung la echilibru.

Conținutul în alți acizi în afară de cel ortofosforic, 30—50% din total, determină blocarea impurităților, și, în acest fel, se elimină șlamul care se formează în acidul fosforic obișnuit în timpul depozitării și transportului.

Fabricarea acidului superfosforic pe cale umedă se realizează în prezent după diverse scheme tehnologice puse la punct în ultimii trei ani, prin aplicarea unor metode avansate de concentrare, fără a avea în vedere eliminarea impurităților conținute în acidul fosforic de concentrație normală.

În prezent se studiază și se aplică trei procedee de obținere a acestui acid, varianta inițială prin adăugare de P_2O_5 solid în acidul concentrat fiind abandonată din cauza prețului ridicat al pentaoxidului de fosfor, care determină neeconomicitatea acestui procedeu.

Procedeul T.V.A., pus la punct de W. C. Scott, G. G. Patterson și H. W. Elder (1961), într-o instalație-pilot cu o capacitate de 115 kg P_2O_5/h sub formă de acid cu 54% P_2O_5, folosește sistemul de concentrare cu arzător scufundat, căruia i s-au adus multe modificări. Arderea gazelor se realizează într-o cameră de combustie separată, nu în arzătorul scufundat, iar gazele fierbinți diluate cu aer, pentru reglarea temperaturii, barbotează în acid; P_2O_5 antrenat de gaze și recuperat în separator nu depășește 1% atunci cînd concentrația acidului este de aproximativ 70% P_2O_5. Este în curs de proiectare și realizare, pe lîngă o fabrică integrată de acid fosforic, obținut pe cale umedă, o instalație de acid superfosforic, care să producă 50 t P_2O_5/24 h. Acest procedeu necesită aparatură electronică specială pentru acid superfosforic, pentru a se preveni o explozie, datorită stingerii flăcării la arzător.

Procedeul W.P.I. (1962) folosește aburul pentru concentrarea sub vid a acidului la 70—72% P_2O_5 într-un concentrator tip falm-film, proiectat special în acest scop. Evaporatorul utilizat în mod obișnuit la concentrarea acidului la 54% P_2O_5 nu a corespuns atît din punct de vedere mecanic cît și al materialelor de construcție.

Fluorul degajat se absoarbe în apa de la condensatorul barometric. Pierderile de P_2O_5 sînt neglijabile și instalația este complet automatizată.

Calitatea produsului este determinată de proporția dintre P_2O_5 orto și neorto și depinde numai de temperatura și presiunea la care se lucrează. Costurile de exploatare sînt mai mari decît la procedeul T.V.A.

O instalație cu o capacitate de 50 t P_2O_5/24 h este în funcțiune la Garfield-Utah, o a doua urmează să intre în funcțiune în cursul acestui an, iar altele trei sînt în construcție.

Procedeul I.M.C., studiat încă de acum trei ani și pus la punct în prezent, realizează concentrarea la acid superfosforic într-o coloană cu umplutură, folosind ca agent de încălzire aburul supraîncălzit.

La noul procedeu pentru deshidratarea acidului în coloană cu umplutură este necesar ca aburul să fie supraîncălzit puternic, pentru a reuși concentrarea pînă la 70—72% P_2O_5.

Pentru echilibrarea bilanțului termic într-o fabrică integrată de îngrășăminte, care folosește acidul fosforic obținut pe cale umedă, luîndu-se în considerație și obținerea acidului sulfuric, I.M.C. a stabilit că este economică utilizarea aburului în trepte, atît la încălzirea acidului cît și la realizarea vidului în concentrator prin ejectoare cu abur.

Folosind o concentrare sub vid, s-a eliminat necesitatea unui consum suplimentar de căldură pentru subîncălzirea aburului. Este în curs de proiectare o instalație mare de obținere a acidului superfosforic pe cale umedă, după acest procedeu, care urmează a se construi în Florida.

Spre deosebire de procedeul de fabricare a acidului superfosforic pe cale electrotermică, care duce la un acid concentrat și pur, dar scump, procedeele aplicate la fabricarea acidului fosforic pe cale umedă duc la obținerea unui acid cu un conținut ridicat de impurități care sînt reținute de către acizii polifosforici.

Producția acidului superfosforic fabricat prima dată în 1956 pe cale electrotermică este în continuă dezvoltare datorită unor avantaje importante, ca: preț de cost mai redus, concentrație mare pe unitate de volum (cu circa 70% mai mult) — ceea ce determină economii la depozitare și transport —, coroziune redusă, precum și utilizarea sa la fabricarea îngrășămintelor celor mai concentrate.

Deoarece acidul superfosforic hidrolizează ușor prin diluare, cînd se obține un acid obișnuit cu un conținut de 75% acid ortofosforic, acesta poate avea aceleași domenii de utilizare ca și acidul obișnuit.

Lucrările experimentale și încercările efectuate în instalații-pilot și industriale au arătat posibilitatea folosirii acestui acid atît la fabricarea îngrășămintelor solide cît și a celor lichide foarte concentrate. Superfosfatul triplu, obținut prin atacul rocii fosfatice cu acid superfosforic, are calități fizice bune și un conținut de 52—55% P_2O_5 (în funcție de proveniența acidului obținut pe cale termică sau pe cale umedă), față de conținutul de maximum 48% P_2O_5 realizat în cazul utilizării unui acid obișnuit.

Prin amonizarea acidului superfosforic cu amoniac gazos, la presiune moderată, se obțin polifosfații de amoniu cu 17% azot și 60% P_2O_5, cînd se utilizează acid superfosforic obținut pe cale termică, și 15% azot și 58% P_2O_5, cînd acidul este obținut pe cale umedă. Produsul granulat se comportă satisfăcător la depozitare și împrăștiere și nu este higroscopic.

Încercările de compatibilitate cu îngrășămintele solide obișnuite au arătat că polifosfații de amoniu sînt compatibili cu aceștia, cu excepția superfosfatului triplu și superfosfatului foarte concentrat (52—55% P_2O_5), cu care au tendința de a se aglomera.

De asemenea, acidul superfosforic poate fi folosit în mod avantajos la fabricarea îngrășămintelor mixte granulate, de exemplu la tip 5—20—20. În acest caz, temperatura este mai ridicată și nu mai este necesară o uscare suplimentară.

La fabricarea îngrășămintelor lichide, utilizarea acidului superfosforic permite, datorită prezenței acizilor polifosforici, producerea unor soluții de concentrație mare. De exemplu, prin amonizare se produc îngrășăminte de tip 11—33—0 și 12—36—0, în timp ce în cazul acidului obișnuit, cel mai concentrat îngrășămînt lichid obținut este de tip 8—24—0.

Fabricarea îngrășămintelor lichide concentrate cu acidul fosforic obișnuit, obținut pe cale umedă, a devenit posibilă utilizînd acidul superfosforic care blochează impuritățile prezente în acidul fosforic, datorită tocmai prezenței acizilor polifosforici. Înlocuirea a 20—25% din P_2O_5 total din acidul fosforic obișnuit fie cu acid superfosforic, fie cu soluția de bază rezultată la amonizarea acestuia, de tip 11—33—0, duce la un îngrășămînt lichid de tip 8—24—0 limpede, impuritățile, în mod special fierul și aluminiul, fiind reținute în soluție ca polifosfați. În acest mod nu are loc fenomenul neplăcut de obturare a conductelor, înfundare a pompelor și a duzelor de la dispozitivele de aplicare cu impuritățile ce se separă din soluție la utilizarea acidului fosforic obținut pe cale umedă.

Noul procedeu de obținere a acidului superfosforic pe cale umedă prin extracție cu solvenți, preconizat și pus la punct de autori, înlătură dezavantajele procedeelor cunoscute, prin aceea că realizează în mod economic obținerea unui acid fosforic concentrat și cu un grad de puritate avansat, concentrarea și purificarea avînd loc concomitent.

Din literatura de specialitate este cunoscut procedeul de extracție lichid-lichid cu solvenți organici, aplicat la produse anorganice și în mod particular pentru obținerea acidului fosforic cu 56—58% P_2O_5, extracția realizîndu-se fie pe pulpa rezultată la atacul rocii fosfatice cu acid sulfuric, fie pe soluția de la atacul cu acid clorhidric, sau pe acidul fosforic obișnuit cu 32% P_2O_5. Ca solvenți se pot utiliza alcoolii de la C_4 în sus, ca, de exemplu: alcool amilic terțiar, *n*-butanol, ciclopentanol, ciclohexanol, de asemenea cetone sau orice alt solvent polar care să fie numai parțial miscibil cu apa.

Pe această linie, procedeul I.M.I., pus la punct de A. Baniel și colaboratorii, realizează extracția în contracurent a acidului fosforic în *n*-butanol din soluția rezultată la atacul rocii fosfatice cu acid clorhidric. Întreaga cantitate de H_3PO_4, împreună cu o parte din acidul clorhidric, trece în faza solvent, în timp ce clorura de calciu și restul de acid clorhidric rămîn în faza apoasă. Printr-o serie de alte operații, care cuprind spălarea cu apă în contracurent a extractului, distilarea azeotropă sub vid la o temperatură de 60°C — pentru a împiedica esterificarea butanolului — și extracția acidului clorhidric rezidual din saramura epuizată cu ajutorul solventului spălat, se obține, printr-un proces continuu, în circuit închis, un acid fosforic în care P_2O_5 este numai în formă orto, cu concentrația de 80% H_3PO_4.

Procedeul verificat într-o instalație-pilot, cu o capacitate de 1 t P_2O_5/24 h, se aplică industrial în două instalații, una în Japonia, cu o capacitate de 7—10 t P_2O_5/24 h, iar alta în S.U.A., avînd o capacitate de 30 t P_2O_5/24 h.

În studiile efectuate de Tah-Ho-Huang, care după indicațiile din literatură nu par a fi depășit încercările de laborator, extracția cu solvenți, ca acetone, alcool etilic și *n*-butanol, este aplicată pe amestec de superfosfat triplu și acid sulfuric, în care sulfatul de calciu se găsește sub formă de anhidrid și duce, după distilarea solventului, la un acid fosforic cu 56% P_2O_5.

Indiferent dacă extracția cu solvenți este realizată după procedeele arătate sau conform celui menționat în brevetul R.F.G. nr. 884358, din luna februarie 1953, pe acid fosforic obișnuit de 32%, în toate cazurile se urmărește și se obține numai purificarea acidului și concentrarea lui pînă la 56—58% P_2O_5, fără a se depăși faza de acid ortofosforic, prezența acizilor polifosforici nefiind menționată în niciunul dintre procedee.

Urmărind obținerea unui acid fosforic curat și incolor, similar calitativ cu cel realizat pe cale termică, aceste procedee cu extracție s-au oprit la acidul ortofosforic de 56—58% P_2O_5, cînd acidul începe să se coloreze în galben-brun, deci la o fază care corespunde concentrării normale a acidului ortofosforic fabricat pe cale umedă.

Acidul superfosforic cu minimum 70% P_2O_5, în mod obișnuit cu 74—76% P_2O_5, obținut pe cale umedă, prin extracție cu solvenți, conține în mod obligatoriu o parte din P_2O_5 sub formă de acizi polifosforici.

Noua metodă de obținere a acidului superfosforic se bazează pe extracția în fază lichid-lichid cu solvenți polari a acidului fosforic, obținut ca atare prin atacul rocii fosfatice cu acid sulfuric, urmată de îndepărtarea solventului prin distilarea azeotropă în vid, cu deshidratarea acidului pînă la formarea acizilor polifosforici. Îndepărtarea impurităților în faza apoasă permite o deshidratare avansată prin distilare azeotropă în vid pînă la 80% P_2O_5. Prezența în extractul cu solvenți a acidului sulfuric impune un regim de temperatură-limită, mai ales în a doua fază de distilare-deshidratare, pentru a se evita esterificarea solventului. Încercările de extracție și deshidratare pe un acid fosforic tehnic pur au dus la un acid superfosforic incolor, similar celui obținut pe cale electrotermică. La acidul obținut pe cale umedă nu se poate evita extracția simultană a acidului sulfuric, iar îndepărtarea lui din acid sub formă de sulfat complică procedeul.

Încercări de laborator

S-a urmărit stabilirea condițiilor de extracție a acidului fosforic cu diverși solvenți polari, utilizînd un acid cu 32% P_2O_5 obținut în mod obișnuit pe cale umedă din rocă fosfatică din R.D. Vietnam.

Compoziția rocii fosfatice și a acidului a fost următoarea:

COMPOZIȚIA CHIMICĂ, %

Materii prime	P_2O_5	CaO	SO_4	F	Fe_2O_3	Al_2O_3	SiO_2	d_{20}
Fosforit din R. D. Vietnam	34,9	45,25	—	2,94	1,73	2,73	8,60	—
Acid fosforic	32,1	0,17	3,88	1,40	1,30	1,49	0,95	1,405

Pentru obținerea unui coeficient de repartiție mare, care să ducă la randamente de extracție corespunzătoare, acidul fosforic a fost tratat cu cantități

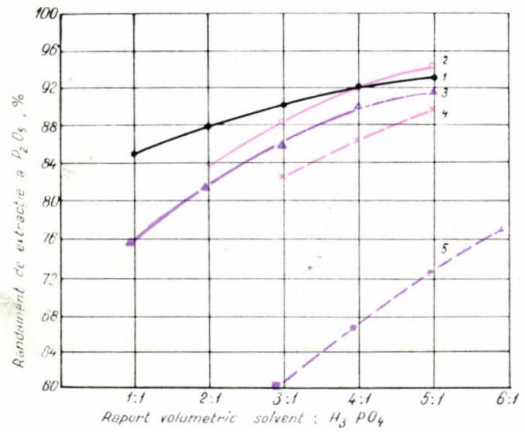


Fig. 1. Variația randamentului de extracție a P_2O_5 pentru diverși solvenți:
1 — alcool amilic terțiar; *2* — *n*-butanol; *3* — ciclopentanol; *4* — ciclohexanol; *5* — alcool izoamilic.

variabile de solvent, fie o singură dată, fie în mai multe porțiuni egale, în vederea stabilirii în același timp și a numărului necesar de unități de extracție.

Asigurarea unei suprafețe de contact mare, deci amestecul intim dintre acid și solvent, s-a realizat prin agitarea celor două faze în vas deschis cu un agitator cu vibrație electromagnetică. Timpul optim necesar fiecărei agitări a fost de 10–15 min, cînd se realizează un echilibru între cele două faze. Viteza de separare a extractului de rafinat este mare, practic 5 min sînt suficiente, și ea depinde de diferența dintre greutatea specifică a solventului și a acidului fosforic utilizat. În aceste condiții de lucru, extracția se poate realiza în sistem continuu și cu aparatură simplă. În cazul extracțiilor repetate, faza apoasă rezultată de la o extracție anterioară se tratează în același mod și în aceleași condiții cu o cantitate proaspătă de solvent, pînă la epuizarea completă a P_2O_5 sub formă de acid fosforic liber.

S-au folosit următorii solvenți: *n*-butanol, alcool amilic terțiar, izoamilic, ciclopentanol, ciclohexanol, izobutil-metilacetonă, di-etilacetonă, etilenglicol, metaxilol, *n*-butilacetat și alții. În toate încercările efectuate s-a urmărit, pe lîngă extracția P_2O_5, și aceea a H_2SO_4, care însoțește acidul fosforic obținut pe cale umedă.

Cele mai bune rezultate s-au obținut cu solvenții arătați în tabela 1 și în figura 1. Ceilalți au dus la randamente de extracție a P_2O_5 care nu au depășit 15–20%.

Examinînd tabela 1 și figura 1, reiese că primii trei solvenți, și anume alcoolul amilic terțiar, *n*-butanolul și ciclopentanolul au dus la randamente de extracție a P_2O_5 bune.

Toți solvenții folosiți au extras și H_2SO_4 liber existent în acidul fosforic, în proporție variabilă, neexistînd deci o selectivitate față de acesta. Alcoolul amilic terțiar, care a dat și cel mai mare randament de extracție a P_2O_5, a extras numai 76,5% din H_2SO_4 existent, față de 85,8% obținut în cazul *n*-butanolului, care pentru P_2O_5 a dat practic aceleași rezultate.

Din considerente tehnice și economice, în încercările ulterioare au fost luați în considerare numai primii doi, și anume alcoolul amilic terțiar și *n*-butanolul.

Tabela 1

Nr. crt.	Solventul	Raportul volum solvent / lichid	Numărul de extracții	Randamentul de extracții	
				P_2O_5, %	SO_4, %
1	*n*-butanol	1:1	1	75,9	—
2		2:1	2	81,9	—
3		2,5:1	3	84,6	—
4		3:1	3	88,0	—
5		4:1	4	92,1	—
6		5:1	5	92,7	85,8
7	Alcool amilic terțiar	1:1	1	84,6	—
8		2:1	2	88,0	—
9		3:1	3	90,2	—
10		4:1	4	92,0	74,2
11		5:1	5	93,1	76,5
12	Ciclopentanol	2:1	2	83,2	—
13		3:1	3	88,1	—
14		4:1	4	92,2	—
15		5:1	5	93,8	80,7
16	Ciclohexanol	3:1	3	82,4	—
17		4:1	4	85,8	—
18		5:1	5	89,2	79,1
19	Alcool izoamilic	3:1	3	60,4	—
20		4:1	4	67,5	—
21		5:1	5	73,2	42,6
22		6:1	6	77,8	45,5

* Dat succesiv în porțiuni egale.

Din rezultatele obținute s-a tras concluzia că un raport volumetric solvent: H_3PO_4 de 4–5:1 și un număr de 4–5 extracții succesive sînt suficiente pentru a asigura randamente de extracție de 93% față de P_2O_5 total existent în H_3PO_4. Așa după cum se va vedea mai departe, P_2O_5 care se găsește sub formă de acid liber se extrage 100%, în fază apoasă rămînînd numai P_2O_5 legat de impurități, în mod deosebit de fier și de aluminiu.

Menționăm că faza apoasă epuizată se prezintă sub forma unui precipitat gelatinos format din impuritățile existente inițial în acidul fosforic obținut pe cale umedă și care în solvent se extrag în proporție neglijabilă. Din această cauză, unele aparate specifice extracției lichid-lichid, cum ar fi coloana cu pulsație, nu pot fi folosite datorită înfundării talerelor.

În tabela 2 se prezintă compoziția extractului și fazei apoase pentru alcoolul amilic terțiar și *n*-butanolul, în cazul cînd se lucrează în condițiile stabilite anterior.

În cazul utilizării alcoolului amilic terțiar s-a urmărit stabilirea concentrației maxime în P_2O_5 și

SO_4 a extractului, care sînt factorii care o influențează și cum depinde de aceasta randamentul de extracție.

În acest scop s-a lucrat în condițiile stabilite, și anume: acidul fosforic cu 32% P_2O_5 se agită puternic timp de 15 min cu un volum egal de alcool amilic terțiar, după care se lasă să se separe cele două faze. Faza apoasă se îndepărtează, iar extractul după analiză se folosește la o nouă extracție, utilizînd acid fosforic proaspăt.

Rezultatele obținute și prezentate în figura 2 arată că există o concentrație-limită a P_2O_5 în alcool amilic, corespunzătoare la circa 193 g/l P_2O_5 (1,36 moli/l), peste care nu se poate trece, randamentul de extracție tinzînd către zero. În ceea ce privește acidul sulfuric, concentrația-limită este mult mai mică, de ordinul a 0,2 moli/l, și ea se atinge de la prima extracție.

Extractul obținut se distilă azeotrop pentru recuperarea solventului în vederea recirculării și obținerii acidului superfosforic. Cantitatea de apă necesară formării azeotropului se calculează ținînd seamă și de apa rezultată la deshidratarea acidului ortofosforic. În caz contrar, se obține acid fosforic 100%, în care P_2O_5 se găsește numai sub formă orto.

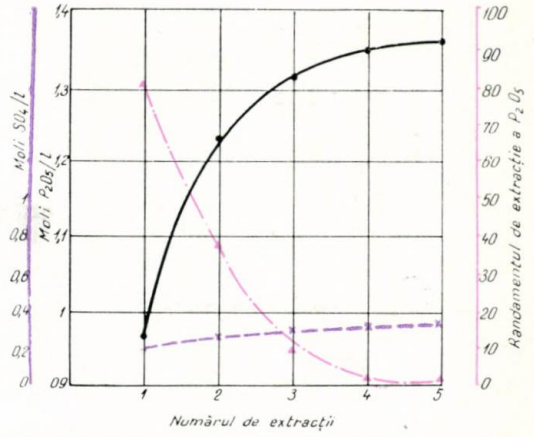


Fig. 2. Variația randamentului de extracție a P_2O_5 cu concentrația extractului și numărul de extracții.

urmărirea analitică a extractului s-a constatat că în intervalul corespunzător primei trepte de distilare pînă în punctul *A* se elimină azeotrop alcoolul

Tabela 2

Nr. încercării	Solvent	Randament de extracție P_2O_5, %	Analiză extract, g/l							Faza apoasă (precipitat), %								
			P_2O_5	SO_4	CaO	Fe_2O_3	Al_2O_3	F	d_{20}	P_2O_5	SO_4	CaO	Fe_2O_3	Al_2O_3	F	H_2O	Coeficient de repartiție, $K_{P_2O_5}$	Coeficient de repartiție, K_{SO_4}
1	Alcool amilic terțiar	93,02	73,7	5,74	urme	0,014	0,016	1,61	0,915	30,4	7,50	1,22	20,45	21,5	6,43	10,3	0,2601	0,0737
2	*n*-butanol	92,4	71,7	4,9	urme	0,013	0,017	1,69	0,908	29,86	7,28	1,3	20,25	20,2	6,91	9,8	0,2435	0,0901

Pentru ca distilarea să decurgă în condiții bune, respectiv să nu aibă loc esterificarea alcoolului — care, afară de faptul că impurifică acidul superfosforic, duce și la pierderi de solvent — pe lîngă cantitatea de apă adăugată trebuie să se aibă în vedere temperatura și presiunea de lucru. Acești doi parametri sînt determinanți pentru reușita fazei de distilare, respectiv a procesului. În timpul distilării extractului cu *n*-butanol, temperatura optimă de lucru este de 56—58°C, corespunzătoare unei depresiuni de 410—420 mm col. Hg, și în nici un caz nu trebuie să depășească 65°C. În caz contrar, butanolul esterifică ușor cu formare de rășini gelatinoase, care colorează la negru închis acidul superfosforic.

Datorită intervalului limitat de temperatură la care trebuie condusă distilarea, s-a renunțat la *n*-butanol și s-a lucrat cu alcool amilic terțiar.

În acest caz, intervalul de distilare este mai mare, prima treaptă avînd loc la 66—68°C, depresiunea fiind de 410 mm col. Hg, după care temperatura crește la 78—80°C, vidul rămînînd același.

Curba de distilare este prezentată în figura 3, din care rezultă cele două trepte de distilare. Din amilic cu apa existentă în sistem, iar P_2O_5 se găsește numai sub formă orto. Acidul are o culoare ușor gălbuie. A doua treaptă corespunde distilării azeotrope, pe seama apei de deshidratare a acidului ortofosforic, pînă în punctul *B*, cînd are loc formarea acizilor polifosforici. Acidul se închide la culoare, devenind

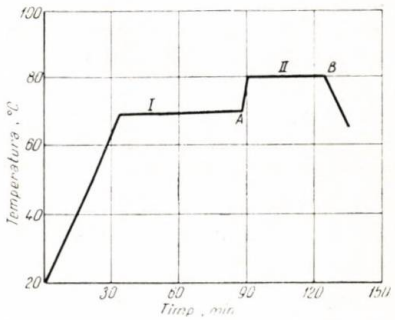


Fig. 3. Curba de distilare azeotropă a amestecului H_3PO_4—H_2O—alcool amilic terțiar.

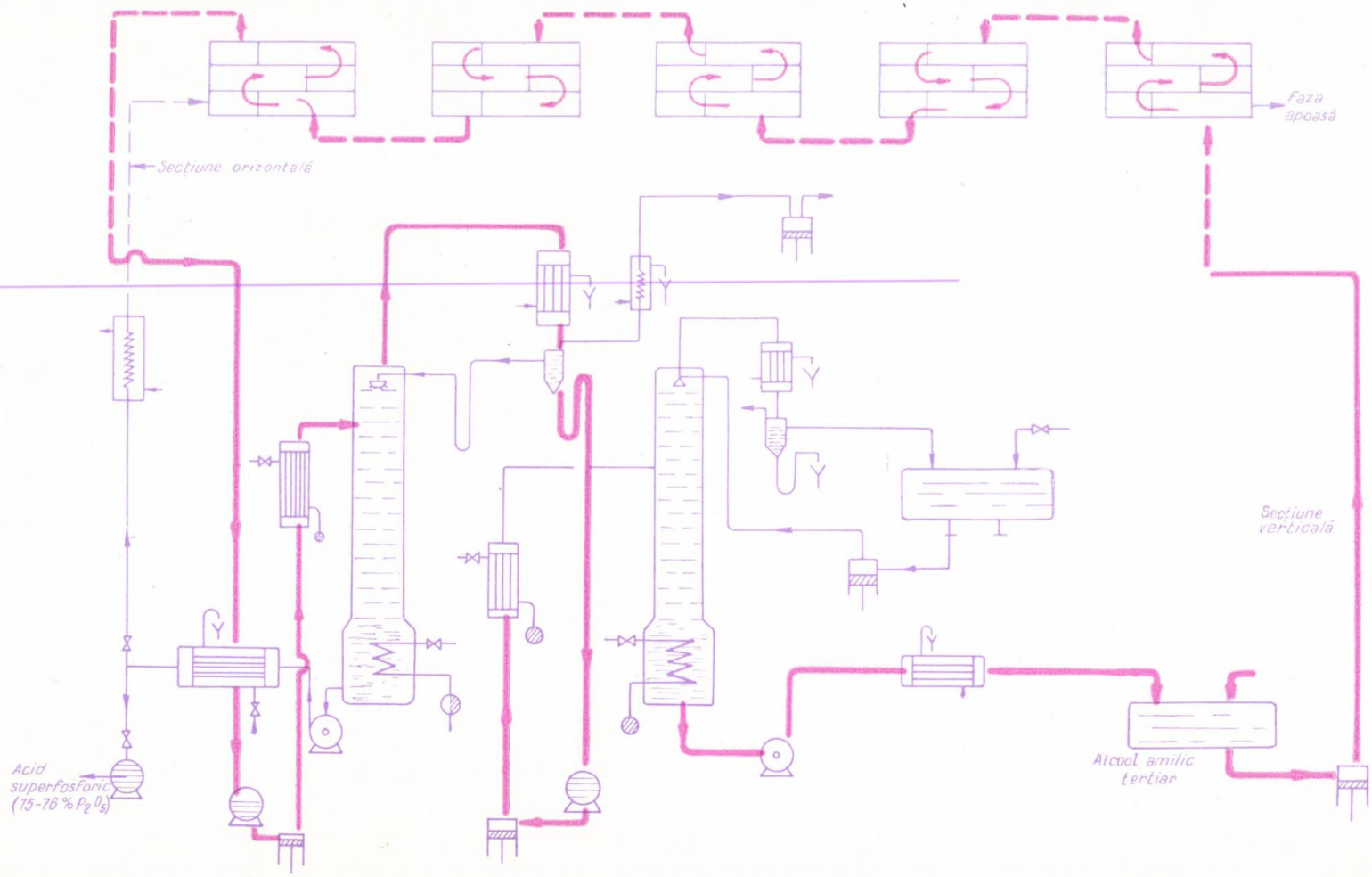


Fig. 4. Schema instalației de obținere a acidului superfosforic prin extracție cu solvenți.

Tabela 3

Componenți %	Superfosforic termic	Superfosforic pe cale umedă, arzător scufundat	Superfosforic extracție solvenți
P_2O_5 total	76	70,9	75,6
P_2O_5 neorto din total, %	51	47,7	60,2
F	lipsă	0,3	0,2
Fe_2O_3	lipsă	2,1	0,012
Al_2O_3	lipsă	1,9	0,026
SO_3	lipsă	3,7	4,5
Viscozitate, cP	200	1 900—3 400	695
Densitate 20°C	1,92 (la 26,7°C)	—	1,899
Culoare	ușor gălbui	negru-brun	brun

negru-brun, datorită esterificării unei cantități neînsemnate de alcool amilic.

Distilatul rezultat, format din alcool amilic terțiar, saturat în apă, și apa corespunzătoare azeotropului, la rîndul ei saturată în alcool amilic, se separă în vederea recirculării solventului. O parte din apă se adaugă extractului la distilare, iar restul, împreună cu alcoolul amilic, se rectifică în vederea eliminării apei, întrucît s-a constatat că acesta, folosit ca atare, duce la randamente de extracție mult scăzute.

Pierderile de solvent au fost de 2—3% și sînt în curs încercări prin care se urmărește reducerea acestora.

În tabela 3 se arată comparativ calitatea acidului superfosforic obținut prin extracție cu solvenți pe cale termică și a celui obținut pe cale umedă, prin concentrarea avansată cu arzător scufundat, după datele din literatura de specialitate.

Faza apoasă rezultată la extracție sub forma unui precipitat poate fi folosită după uscare ca îngrășămînt, avînd întreaga cantitate de P_2O_5 solubil în soluție de citrat de amoniu.

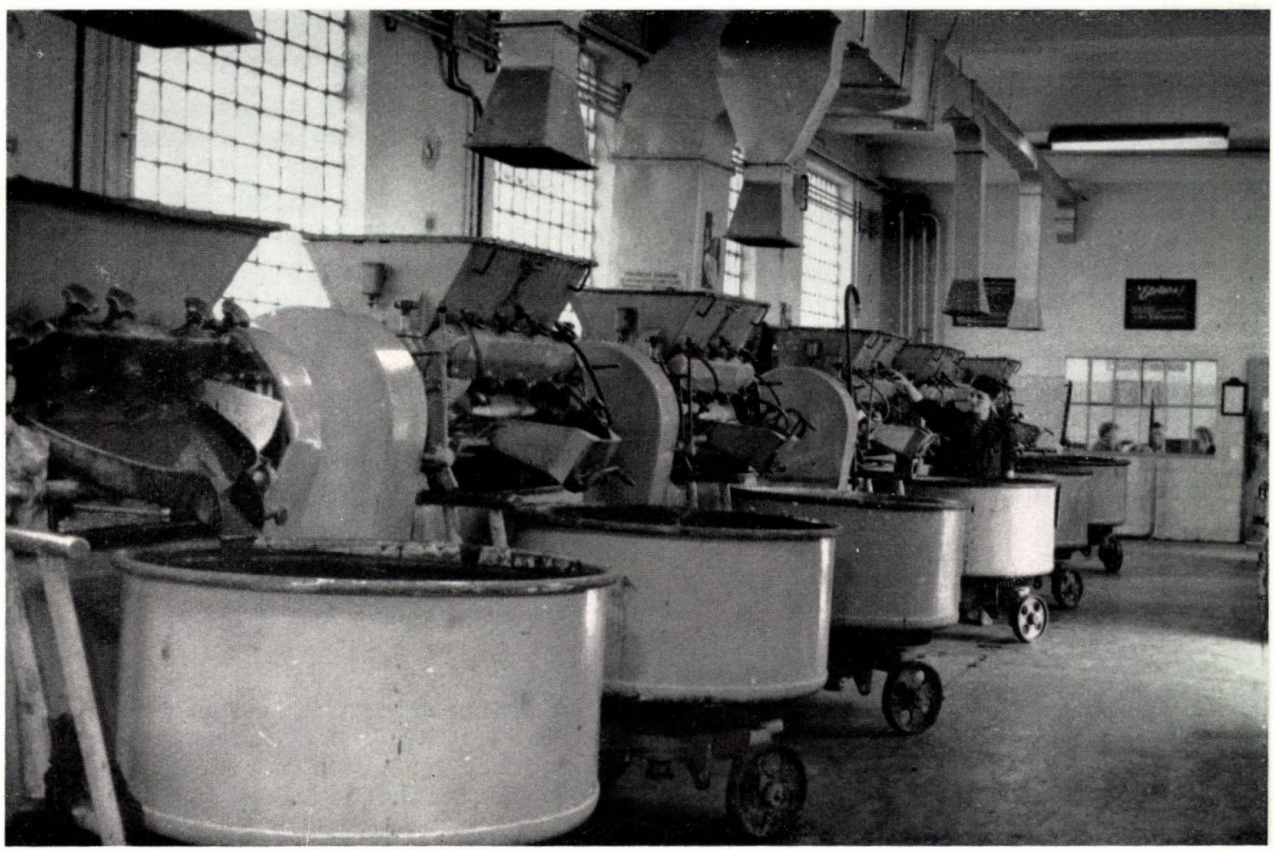
Noul procedeu brevetat permite obținerea într-un mod economic a acidului superfosforic, care poate fi folosit atît la fabricarea îngrășămintelor solide foarte concentrate, cu peste 72% substanță activă, cît și a îngrășămintelor lichide cu minimum 40% substanță activă.

După datele stabilite în laborator, schema instalației-pilot de obținere a acidului superfosforic prin extracție cu solvenți este prezentată în figura 4.

Bibliografie

1. Striplin, M. M., Mc. Knight, D. și Megar, G. H. În: J. Agric. Food Chem. nr. 4, april. 1958, p. 298—303.
2. Scott, W. C., Patterson, G. G. și Elder, H. W. În: Ind. Engng. Chem. nr. 9, sept. 1961, p. 713—716.
3. * * * În: Agric. Chem. nr. 9, sept, 1962, p. 75.
4. * * * În: Chemical Age nr. 2 254, sept. 1962, p. 402.
5. Baniel, A., Blumberg, R., Alon, A., El-Roy, M. și Goniadski D. În: Chem. Engng. Progr. nr. 11, noiemb. 1962, p. 100—104.
6. Tah-Ho-Huang, În: Ind. Engng. Chem. nr. 1, ian. 1961, p. 31—32.
7. * * * Brevet R.F.G. nr. 884358, 14 febr. 1953.

Fabrica Transilvania — Un aspect de la secția de vopsele.



II. Contribuții la calcularea suprafeței specifice și a diametrului mediu al pulberilor de pesticide

Proprietățile fizico-chimice ale mijloacelor chimice pentru protecția plantelor

A. Velniceriu

Suprafața specifică și diametrul mediu fac parte din complexul caracteristicilor fizice ale pulberilor de pesticide. Aceste caracteristici servesc, între altele, atît la aprecierea omogenității produsului respectiv cît și la aprecierea funcționării instalațiilor de măcinare [1].

În general, pentru determinarea suprafeței specifice se dispune de metode directe fizice și fizico-chimice [2] bazate pe: permeabilitate capilară, difuziune, difracție, interferență, permeabilitate și conductibilitate termică, umectare, adsorbție etc.

Metodele indirecte se bazează pe calculul cu ajutorul unor caracteristici ce se pot determina ușor. Astfel, relația clasică a suprafeței specifice a unei particule S se exprimă în funcție de dimensiunea particulei respective x, de densitatea d, în cazul cînd raportarea suprafeței specifice se face la unitatea de masă, și de coeficientul de forma a, care are valoarea 4,86 pentru forma sferică și valoarea 6 pentru forma de cub; pentru particulele care au forme neregulate, coeficientul 6 se majorează cu 20—70%:

$$S = \frac{a}{d}\,\frac{1}{x}. \qquad (1)$$

În cazul unui ansamblu de particule cu dimensiuni diferite, calculul suprafeței specifice a acestora se face pe baza repartiției granulometrice. Astfel, dacă se asimilează suprafața particulelor unei clase de dimensiunea j, avînd greutatea în clasa respectivă de Δz_j, cu suprafața unei particule medii, avînd diametrul mediu Δx_j, se obține relația pentru suprafața specifică medie respectivă:

$$S = \frac{1}{100}\,\frac{a}{d}\sum_{j=1}^{n}\frac{\Delta z_j}{\Delta x_j}. \qquad (2)$$

Dimensiunea Δx_j se determină ca medie aritmetică a particulelor maxime și minime din clasa respectivă [3]:

$$\Delta x_j = \frac{x_j + x_{j+1}}{2},$$

sau media rădăcinii cubice [4]:

$$\Delta x_j = \sqrt[3]{2\,\frac{x_j - x_{j+1}}{x_j - x_{j+1}}},$$

care încă nu dă o aproximare suficientă.

Considerînd că dimensiunile particulelor în interiorul unei clase variază continuu, Huber-Panu [5] a definit pentru diametrul mediu media logaritmică respectivă:

$$\Delta x_j = \frac{x_{j+1} - x_j}{\ln x_{j+1} - \ln x_j}.$$

Aceste considerații stau și la baza metodelor Gates și Oden [3], referitoare la calcularea suprafeței specifice.

În literatura de specialitate determinarea suprafeței specifice se referă la ansambluri de particule considerate omogene și constante ca compoziție. Cu alte cuvinte, densitatea d din formulele (1) și (2) este constantă.

Pulberile de produse chimice pentru protecția plantelor sînt constituite însă din cel puțin doi componenți, care au densități diferite, ceea ce atrage după sine inaplicabilitatea formulei (2) chiar dacă s-ar considera definiția H u b e r-P a n u pentru diametrul mediu. Problema apare și mai complicată în cazul produselor complexe de insecticide cu alte insecticide, fungicide, ierbicide și îngrășăminte, a căror introducere în practică se accentuează în ultimul timp [6].

Introducerea unor valori medii pentru densitate nu este riguroasă nici în cazul mediei aritmetice și cu atît mai puțin pentru alte medii care ar presupune o variație mai mult sau mai puțin apropiată de continuu.

În cele ce urmează se va generaliza raționamentul H u b e r-P a n u pentru un ansamblu de particule de diferite densități, ale căror dimensiuni variază continuu în cadrul unei clase.

Astfel, se consideră un amestec compus din m componenți, avînd densitățile respective $d^1, d^2, \ldots, d^m$, care se separă într-un număr de n clase prin analiză granulometrică.

Greutatea fracțiunii într-o clasă este compusă din fracțiunile parțiale ale componenților amestecului. Notînd cu Δz_j^i greutatea unei astfel de fracțiuni parțiale, unde j reprezintă clasa respectivă și i componentul respectiv, se poate alcătui un tablou al acestor fracțiuni după cum urmează:

$$\Delta z_1^1,\ \Delta z_2^1, \ldots,\ \Delta z_j^1,\ \Delta z_{j+1}^1, \ldots,\ \Delta z_{n-1}^1,\ \Delta z_n^1$$
$$\Delta z_1^2,\ \Delta z_2^2, \ldots,\ \Delta z_j^2,\ \Delta z_{j+1}^2, \ldots,\ \Delta z_{n-1}^2,\ \Delta z_n^2$$
$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$$
$$\Delta z_1^i,\ \Delta z_2^i, \ldots,\ \Delta z_j^i,\ \Delta z_{j+1}^i, \ldots,\ \Delta z_{n-1}^i,\ \Delta z_n^i$$
$$\Delta z_1^{i+1},\ \Delta z_2^{i+1}, \ldots,\ \Delta z_j^{i+1},\ \Delta z_{j+1}^{i+1}, \ldots,\ \Delta z_{n-1}^{i+1},\ \Delta z_n^{i+1}$$
$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$$
$$\Delta z_1^{m-1},\ \Delta z_2^{m-1}, \ldots,\ \Delta z_j^{m-1},\ \Delta z_{j+1}^{m-1}, \ldots,\ \Delta z_{n-1}^{m-1},\ \Delta z_n^{m-1}$$
$$\Delta z_1^m,\ \Delta z_2^m, \ldots,\ \Delta z_j^m,\ \Delta z_{j+1}^m, \ldots,\ \Delta z_{n-1}^m,\ \Delta z_n^m$$

Greutatea unei fracțiuni întregi în clasele respective se obține prin însumarea fracțiunilor parțiale din tabloul de mai sus, pe verticală:

$$\Delta z_1^1 + \Delta z_1^2 + \ldots + \Delta z_1^i + \Delta z_1^{i+1} + \ldots + \Delta z_1^{m-1} + \Delta z_1^m = \sum_{i=1}^{m} \Delta z_1^i$$

$$\Delta z_2^1 + \Delta z_2^2 + \ldots + \Delta z_2^i + \Delta z_2^{i+1} + \ldots + \Delta z_2^{m-1} + \Delta z_2^m = \sum_{i=1}^{m} \Delta z_2^i$$

$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$$

$$\Delta z_j^1 + \Delta z_j^2 + \ldots + \Delta z_j^i + \Delta z_j^{i+1} + \ldots + \Delta z_j^{m-1} + \Delta z_j^m = \sum_{i=1}^{m} \Delta z_j^i$$

$$\Delta z_{j+1}^1 + \Delta z_{j+1}^2 + \ldots + \Delta z_{j+1}^i + \Delta z_{j+1}^{i+1} + \ldots + \Delta z_{j+1}^{m-1} + \Delta z_{j+1}^m = \sum_{i=1}^{m} \Delta z_{j+1}^i$$

$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$$

$$\Delta z_{n-1}^1 + \Delta z_{n-1}^2 \ldots + \Delta z_{n-1}^i + \Delta z_{n-1}^{i+1} + \ldots + \Delta z_{n-1}^{m-1} + \Delta z_{n-1}^m = \sum_{i=1}^{m} \Delta z_{n-1}^i$$

$$\Delta z_n^1 + \Delta z_n^2 + \ldots + \Delta z_n^i + \Delta z_n^{i+1} + \ldots + \Delta z_n^{m-1} + \Delta z_n^m = \sum_{i=1}^{m} \Delta z_n^i$$

Greutatea totală a probei cuprinzînd toate fracțiunile din clasele respective va fi dată de însumarea sumelor parțiale respective:

$$\sum_{i=1}^{m} \Delta z_1^i + \sum_{i=1}^{m} \Delta z_2^i + \ldots + \sum_{i=1}^{m} \Delta z_j^i + \sum_{i=1}^{m} \Delta z_{j+1}^i + \ldots + \sum_{i=1}^{m} \Delta z_{n-1}^i + \sum_{i=1}^{m} \Delta z_n^i = \sum_{j=1}^{n} \sum_{i=1}^{m} \Delta z_j^i. \qquad (3)$$

În ipoteza că dimensiunile particulelor în cadrul unei clase variază continuu de la o valoare minimă la valoarea maximă, suprafața specifică a unei fracțiuni parțiale va fi dată de valoarea medie a funcției ce reprezintă suprafața specifică a unei particule în intervalul dat j și $j+1$. În acest caz, suprafețele specifice ale celor m componenți în clasa j sînt date de:

$$S_j^1 = \frac{a}{d^1} \frac{1}{x_{j+1} - x_j} \int_j^{j+1} \frac{dx}{x} = \frac{a}{d^1} \frac{1}{x_{j+1} - x_j} \ln \frac{x_{j+1}}{x_j}$$

$$S_j^2 = \frac{a}{d^2} \frac{1}{x_{j+1} - x_j} \int_j^{j+1} \frac{dx}{x} = \frac{a}{d^2} \frac{1}{x_{j+1} - x_j} \ln \frac{x_{j+1}}{x_j}$$

$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$$

$$S_j^i = \frac{a}{d^i} \frac{1}{x_{j+1} - x_j} \int_j^{j+1} \frac{dx}{x} = \frac{a}{d^i} \frac{1}{x_{j+1} - x_j} \ln \frac{x_{j+1}}{x_j}$$

$$S_j^{i+1} = \frac{a}{d^{i+1}} \frac{1}{x_{j+1} - x_j} \int_j^{j+1} \frac{dx}{x} \frac{a}{d^{i+1}} \frac{1}{x_{j+1} - x_j} \ln \frac{x_{j+1}}{x_j}$$

$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$$

$$S_j^{m-1} = \frac{a}{d^{m-1}} \frac{1}{x_{j+1} - x_j} \int_j^{j+1} \frac{dx}{x} = \frac{a}{d^{m-1}} \frac{1}{x_{j+1} - x_j} \ln \frac{x_{j+1}}{x_j}$$

$$S_j^m = \frac{a}{d^m} \frac{1}{x_{j+1} - x_j} \int_j^{j+1} \frac{dx}{x} = \frac{a}{d^m} \frac{1}{x_{j+1} - x_j} \ln \frac{x_{j+1}}{x_j}$$

Suprafața întreagă a unei fracțiuni într-o clasă se obține pe baza însumării produselor suprafețelor specifice parțiale cu greutatea respectivă a fracțiunii parțiale:

$$S_j^1 \Delta z_j^1 + S_j^2 \Delta z_j^2 + \ldots + S_j^i \Delta z_j^i + S_j^{i+1} \Delta z_j^{i+1} + \ldots + S_j^{m-1} \Delta z_j^{m-1} + S_j^m \Delta z_j^m = \sum_{i=1}^{m} S_j^i \Delta z_j^i.$$

Ținînd seamă de expresiile suprafețelor specifice parțiale, această sumă devine:

$$\sum_{i=1}^{m} S_j^i \Delta z_j^i = \frac{a}{x_{j+1} - x_j} \ln \frac{x_{j+1}}{x_j} \sum_{i=1}^{m} \frac{\Delta z_j^i}{d^i}.$$

Suprafața specifică a unei fracțiuni întregi se obține prin raportarea suprafeței întregi la greutatea fracțiunii respective:

$$S_j = \frac{\sum_{i=1}^{m} S_j^i \, \Delta z_j^i}{\sum_{i=1}^{m} \Delta z_j^i} = \frac{\dfrac{a}{x_{j+1} - x_j} \ln \dfrac{x_{j+1}}{x_j} \sum_{i=1}^{m} \dfrac{\Delta z_j^i}{d^i}}{\sum_{i=1}^{m} \Delta z_j^i}$$

Ținînd seamă de expresia greutății totale date de formula (3) și considerînd suprafața specifică a întregii probe, se obține:

$$S = \frac{\sum_{j=1}^{n} \sum_{i=1}^{m} S_j \, \Delta z_j^i}{\sum_{j=1}^{n} \sum_{i=1}^{m} \Delta z_j^i} =$$

$$= \frac{a}{\sum_{j=1}^{n} \sum_{i=1}^{m} \Delta z_j^i} \sum_{j=1}^{m} \sum_{i=1}^{n} \frac{\ln x_{j+1} - \ln x_j}{x_{j+1} - x_j} \frac{\Delta z_j^i}{d^i} \qquad (4)$$

Exprimînd fracțiunile Δz_j^i în procente de greutate față de întreaga probă:

$$\sum_{j=1}^{n} \sum_{i=1}^{m} \Delta z_j^i = 100$$

se obține:

$$S = \frac{a}{100} \sum_{j=1}^{n} \sum_{i=1}^{m} \frac{\ln x_{j+1} - \ln x_j}{x_{j+1} - x_j} \frac{\Delta z_j^i}{d^i} . \qquad (5)$$

Formula (5) reprezintă expresia suprafeței specifice medii generalizate a unui ansamblu de particule.

Diametrul mediu al ansamblului de particule este definit ca diametrul unei particule fictive a cărei suprafață specifică este egală cu suprafața specifică a ansamblului de particule dat. După cum reiese din calcul, expresia acestui diametru dat de:

$$X_j = \frac{x_{j+1} - x_j}{\ln x_{j+1} - \ln x_j} \quad \text{conform formulei (4)}$$

sau:

$$X = \frac{100}{\sum_{j=1}^{n} \dfrac{\ln x_{j+1} - \ln x_j}{x_{j+1} - x_j}} \quad \text{conform formulei (5)}$$

este independentă de densitatea particulelor.

Generalitatea formulei (5) este valabilă și pentru o probă conținînd un singur component. În acest caz avem:

$$d^1 = d^2 = \ldots = d^m = d$$

$$\sum_{i=1}^{m} \Delta z_j^i = \Delta z_j$$

care, înlocuită în formula (5), ne dă formula (2) cu definiția logaritmică pentru dimensiunea medie a particulelor.

Considerînd intervalul cuprins între x_j și x_{j+1}, conform formulei (2), și exprimînd Δx_j și d ca medie aritmetică:

$$d = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^{m} d^i,$$

se obține pentru suprafața specifică:

$$S' = \frac{a}{100} \frac{m}{\sum_{i=1}^{m} d^i} \sum_{j=1}^{n} \frac{2}{x_{j+1} + x_j} \Delta z_j . \qquad (6)$$

Raportul suprafețelor specifice date de formulele (5) și (6) este:

$$C = \frac{S}{S'} =$$

$$= \frac{1}{2} \frac{x_{j+1} + x_j}{x_{j+1} - x_j} \ln \frac{x_{j+1}}{x_j} \frac{1}{m \sum_{i=1}^{m} \Delta z_j^i} \sum_{i=1}^{m} d^i \sum_{i=1}^{m} \frac{\Delta z_j^i}{d^i} \qquad (7)$$

în care:

$$\Delta z_j = \sum_{i=1}^{m} \Delta z_j^i .$$

Folosind definiția H u b e r — P a n u pentru media intervalului $x_j - x_{j+1}$ și considerînd media artimetică a densităților, suprafața specifică după formula (2) va fi:

$$S'' = \frac{a}{100} \frac{m}{\sum_{i=1}^{m} d^i} \sum_{j=1}^{n} \frac{\ln x_{j+1} - \ln x_j}{x_{j+1} - x_j} \Delta z_j . \qquad (8)$$

Raportul suprafețelor specifice date de formulele (5) și (8) este:

$$C' = \frac{S}{S''} = \frac{1}{m \sum_{i=1}^{m} \Delta z_j^i} \sum_{i=1}^{m} d^i \sum_{i=1}^{m} \frac{\Delta z_j^i}{d^i} \qquad (9)$$

de unde valoarea lui C din formula (7) devine:

$$C = C' \frac{1}{2} \frac{x_{j+1} + x_j}{x_{j+1} - x_j} \ln \frac{x_{j+1}}{x_j}$$

Din valorile rapoartelor C și C' date de (7) și (9) rezultă că formula (5) diferă atît de formula mediei aritmetice a dimensiunilor și densităților (6) cît și de formula mediei logaritmice a dimensiunilor și media aritmetică a densităților (8). Factorul C' dat de formula (9) constituie factorul de generalitate al densității în cazul amestecurilor de componenți.

În lucrările viitoare se vor examina unele aspecte ale analizei granulometrice și măcinării de produse fitofarmaceutice cu ingredienți, privite ca amestecuri cu componenți de densități diferite.

Institutul de cercetări chimice — Secția agrochimie

Bibliografie

1. F r i e d r i c h, W. În: Staub **50**, 1957, p. 385—401.
2. T i l e n s c h i, S. În: Rev. Chim. **9**, nr. 5, mai 1958, p. 239—246.
3. R a c h w a l, T. și S o t o l a, G. În: Przemysl Chemiczny nr. 9, sept. 1957, p. 512—520.
4. A n d r e a s e n, A. H. M. În: Kolloid Z. Beiheft, **27**, 1928, p. 349. (Staub **50**, 1957, p. 389.)
5. P a n u — H u b e r, I. În: Bul. Polit., București, **17**, nr. 2—3, febr.-mart. 1948, p. 177.
6. B a s k a k o v, I. A. În: Progrese în domeniul chimiei și utilizării ierbicidelor și regulatorilor de creștere a plantelor. (Realizări noi în domeniul compușilor chimici pentru combaterea dăunătorilor din agricultură.) Academia R.P.R. — Biblioteca analelor romîno-sovietice seria tehnică, nr. 80—81, București, 1961.

J. Herşcovici, M. Duvalma,
A. Brenman şi Rodica Stoica

Obţinerea izoprenului din dimetildioxan

Nota IV*. Sinteza dimetildioxanului din fracţiunea C_4

Valoarea economică a sintezei cauciucului poliizoprenic *cis*-1,4 este condiţionată, în primul rînd, de preţul de cost al monomerului, preţ care trebuie să fie comparabil cu cel al butadienei, la o puritate corespunzătoare cerinţelor polimerizării stereospecifice. După cum se ştie, reacţiile de acest tip sînt foarte sensibile faţă de anumite impurităţi care consumă catalizatorul şi perturbă structura stereoregulată a polimerului. Este interesantă, sub acest aspect, obţinerea izoprenului prin intermediul dimetildioxanului direct din fracţiunea C_4, fără izolarea izobutenei [1].

Nota de faţă redă unele aspecte ale sintezei dimetildioxanului din fracţiunea C_4 şi formaldehidă.

Partea experimentală

Aparatura

Încercările pentru determinarea parametrilor reacţiei la suprapresiuni pînă la 70—80 mm col. Hg au fost efectuate în aparatură de sticlă compusă din:

— coloană de sticlă cu diametrul interior de 45 mm şi înălţimea de 1 200 mm, prevăzută cu manta de încălzire, iar la partea inferioară cu o frită de sticlă G_1 şi un ştuţ lateral pentru luarea de probe;

— refrigerent de sticlă cu serpentină;

— vas de colectare pentru produs.

La presiuni peste cea atmosferică, încercările au fost efectuate într-o coloană metalică compusă din trei tronsoane cu diametrul interior de 80 mm şi înălţimea totală de 1 200 mm. Coloana este confecţionată din oţel antiacid şi este prevăzută cu manta de încălzire, cu teci de termometru şi cu ştuţuri de luat probe. La partea inferioară coloana are o frită de sticlă G_1 (fig. 1).

Sintezele discontinue au fost făcute în autoclave de presiune, cu agitare şi încălzire.

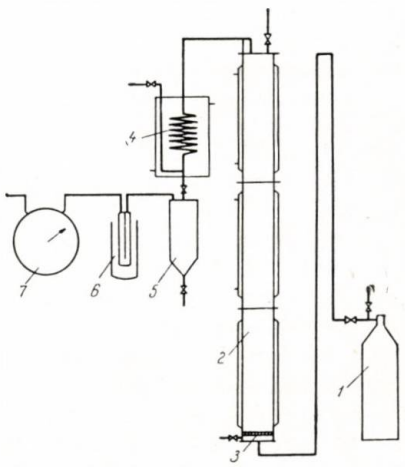


Fig. 1. Instalaţie metalică pentru obţinerea dimetildioxanului:
1 — butelie de gaze; *2* — reactor; *3* — frită de sticlă Gl; *4* — condensator; *5* — vas de colectare; *6* — trapă; *7* — debitmetru.

* Nota III: Herşcovici, J., Duvalma, M., Meroiu, E. ş. a. În: Jurn.. Obsc. Himii, **32**, nr. 12, dec. 1962, p. 3 992.

Substanțe

Fracțiunea C_4, cu conținut în izobutenă de 10—14%, a avut compoziția redată în tabela 1.

Tabela 1

COMPOZIȚIA FRACȚIUNII C_4

	Valori medii, % vol.	Analiză tipică, % vol.
Etan și etenă	0— 2	0,1
Propan	11—15	16,4
Propenă	5—13	11,6
Izobutenă	3— 6	3,9
n-butan	22—34	29,9
1-butenă	17—22	17,5
Izobutenă	10—14	11,3
2-butenă (*cis* și *trans*)	12—14	8,7

Alchenele au fost preparate prin descompunerea termică la 500°C a acetatului de metil [2] pentru 1-butenă și prin deshidratarea alcoolului *sec.*-butilic, respectiv *terț*-butilic, pentru 2-butenă și izobutenă. Ele au fost distilate și au avut purități de peste 99%.

Aldehidele utilizate au fost:

— formaldehida soluție, STAS 77—1957, tip 29;
— paraformaldehidă puriss. (E. Merck);
— acetaldehidă puriss. (E. Merck);
— aldehidă hexilică p.a. (Fluka-Buchs S G);
— benzaldehidă p.a. (E. Merck).

Acidul benzensulfonic, preparat prin hidroliza cu vapori supraîncălziți a benzensulfoclorurii distilate, a fost purificat prin distilare moleculară.

N-heptan, etalon, a fost uscat pe hidrură de calciu

Metode de analiză

Fracțiunea C_4, hidrocarburile și dioxanii sintetizați din alchene individuale au fost analizați prin cromatografie de gaze*. Dozările de aldehide s-au făcut prin metodele uzuale.

Modul de lucru

a) *Condensarea discontinuă în mediu apos.* Reacțiile au fost efectuate cu alchene (respectiv fracțiunea C_4) și aldehide (paraformaldehidă) în prezența acidului sulfuric, de 85%, la 130—135°C și 25—30 at. Substanțele au fost purificate prin distilare pînă la indice de refracție constant.

b) *Condensarea semicontinuă.* În coloana de reacție se introduce soluție de formaldehidă acidulată cu acid sulfuric pînă la concentrația dorită. Sub circulație de apă termostată în manta se trece fracțiunea C_4 gazoasă prin coloană, la presiunea de lucru, analizîndu-se compoziția ei la intrare și ieșire. Din coloană, prin intermediul ștuțului, se iau periodic probe de lichid în care se dozează formaldehida. Pentru eventualele antrenări reținute în condensatoare se fac corecțiile respective. Din soluție, 4,4-dimetil-1,3-dioxanul se separă după neutralizare prin distilarea azeotropului (t.f. = 92,8°C; 35% apă), care la condensare se separă în două faze. Faza organică, uscată pe hidroxid, se redistilă.

c) *Condensarea în mediu aprotic.* Soluția de formaldehidă monomer se prepară, înainte de utilizare, prin captarea în heptan uscat a vaporilor rezultați la depolimerizarea termică a paraformaldehidei. Vaporii sînt uscați prin trecere printr-un turn cu silicagel. Cantitatea de soluție, cu concentrația de circa 2%, conținînd 3 g (0,1 moli), este introdusă într-o autoclavă de 200 cm^3; se adaugă o soluție heptanică de alchenă (2,2 g, 0,04 moli) și acid benzensulfonic (1,5 g, 0,01 moli). Se agită 10 ore la 30—35°C. Produsul de reacție se neutralizează cu carbonat, se extrage cu eter, se usucă pe hidroxid și după îndepărtarea eterului se distilă fracționat.

Rezultate similare se obțin folosind în loc de formaldehidă monomer paraformaldehidă (30 g), alchenă (22 g) și acid benzensulfonic (23,4 g) în *n*-heptan (75 g).

Substanțe obținute

În cursul lucrărilor s-au obținut dioxanii redați în tabela 2.

Tabela 2

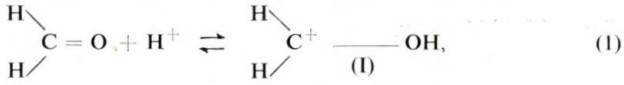
1,3-DIOXANI SINTETIZAȚI

Sistem	Catalizator	Dioxan
Izobutenă și formaldehidă în heptan	acid benzensulfonic	4,4-dimetil-1,3-dioxan t.f. = 133°C (760 mm col. Hg) $d_4^{20} = 0{,}9634$ $n_D^{20} = 1{,}4238$
1-butenă și formaldehidă în heptan	acid benzensulfonic	4-etil-1,3-dioxan t.f. = 138,5°C (767 mm col. Hg) $d_4^{20} = 0{,}9562$ $n_D^{20} = 1{,}4242$
2-butenă și formaldehidă în heptan	acid benzensulfonic	4,5-dimetil-1,3-dioxan t.f. = 132,5°C (760 mm col. Hg) $d_4^{20} = 0{,}9613$ $n_D^{20} = 1{,}4223$
Fracțiunea C_4 și formaldehidă	acid sulfuric	4,4-dimetil-1,3-dioxan
Fracțiunea C_4 și acetaldehidă	acid sulfuric	2,4,4,6-tetrametil-1,3-dioxan t.f. = 140°C (760 mm col. Hg) $d_4^{20} = 0{,}9039$ $n_D^{20} = 1{,}4190$
Fracțiunea C_4 și aldehidă hexilică	acid sulfuric	4,4-dimetil-2,6-dipentil-1,3-dioxan t.f. = 105°C/1 mm $n_D^{20} = 1{,}4430$
Fracțiunea C_4 și benzaldehidă	acid sulfuric	4,4-dimetil-2,6-difenil-1,3-dioxan p.t. = 73°C (din etanol abs.)

* Metodele de analiză prin cromatografie de gaze au fost puse la punct în Laboratorul de cromatografie — spectroscopie de la ICECHIM.

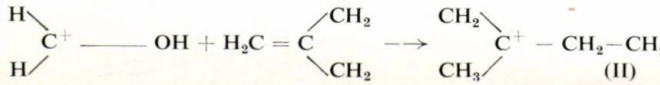
Rezultate și discuții

Reacția de condensare alchenă-aldehidă în prezența acizilor tari decurge prin intermediul unor ioni pozitivi derivînd de la aldehidă [3]:



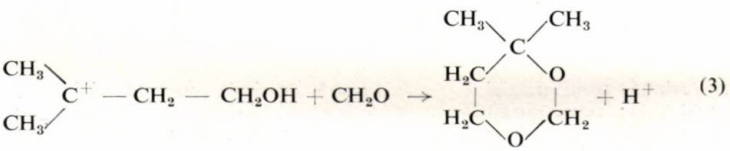
(1)

specia activă (I) reacționînd cu alchena într-o reacție lentă limitativă de viteză:



(2)

Carbocationul format (II) reacționează după condițiile ambiante; în vechea variantă a reacției P r i n s, în anhidridă—acid acetic dă acetatul corespunzător. Cu altă moleculă de formaldehidă (II) dă dimetildioxan, cu eliminarea simultană sau succesivă a unui proton:

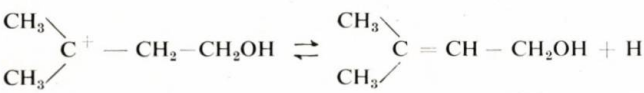


(3)

Cu o moleculă de apă se formează 3-metil-1,3-butandiolul, produs de reacție paralelă și nu intermediar, deoarece în condiții similare diolul nu reacționează cu formaldehida decît foarte puțin.

Acest mecanism de reacție a fost verificat de autori pentru condiții aprotice. Lucrînd cu formaldehidă anhidră monomer dizolvată în *n*-heptan, în prezența acidului benzensulfonic ca agent de condensare, de la 1-butenă și 2-butenă se obțin independent 4-etil-1,3-dioxanul și 4,5-dimetil-1,3-dioxanul, deși cele două alchene dau același carbocation.

În aceleași condiții, din izobutenă se formează doar 4,4-dimetil-1, 3-dioxan ca unic produs de reacție. Nu s-a observat formarea alcoolului nesaturat (III):



(4)

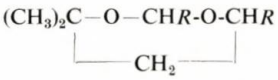
(III)

(sau a izomerului său β, γ nesaturat), concentrația de formaldehidă și viteza reacției (3) fiind suficient de ridicate pentru consumarea integrală a intermediarului (II), fără cedarea unui proton către un acceptor oarecare după reacția (4).

Ca atare, într-un amestec conținînd cele trei componente C_4 nesaturate, ele vor reacționa independent de viteză, dar în funcție de structura și concentrația proprie. Secvența vitezelor de reacție este izobutena >2-butena >1-butena [1, 4].

În condițiile experimentate, 1- și 2-butena nu reacționează decît într-o mică măsură. Datele din tabela 3 arată că la o epuizare a izobutenei de circa 80% 1-butena nu reacționează, iar 2-butena reacționează în proporție de circa 5%. Dacă epuizarea izobutenei atinge 90%, 2-butena se consumă în proporție de 17%, 1-butena reacționînd doar în proporție de circa 2%. În cazul experienței *B*, potențialul de hidrocarburi C_4 liniare (alcani și alchene) scade cu circa 5%. După cum se știe, 4,5-dimetil-1,3-dioxanul obținut din 2-butenă trece la cracare tot în izopren. Rezultă deci că, utilizînd ca materie primă fracțiunea C_4, reacția poate fi astfel condusă încît să se obțină un nivel scăzut al izobutenei în gazele de ieșire, fără a se forma dioxani nedoriți (4-etil-4-metil-1,3-dioxan) în concentrații supărătoare.

Secvența vitezelor de reacție se păstrează și cînd se înlocuiește formaldehida cu alte aldehide. A putut fi astfel preparată — fără izolarea izobutenei — o serie de 4,4-dimetil-1,3-dioxani 2,6-disubstituiți, cu formula generală:



în care: $R = CH_3$, $CH_3(CH_2)_4$, C_6H_5 etc.

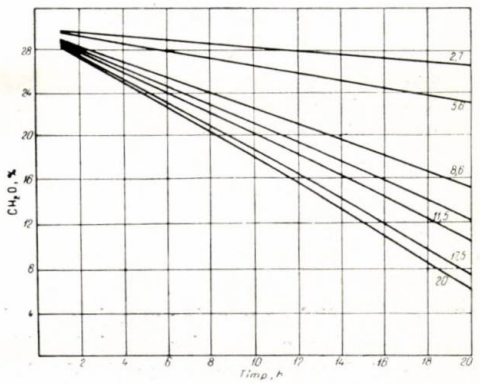


Fig. 2. Influența concentrației de acid: temperatură — 70°C, debit — 80 l/h, cu 12% izobutenă.

Pentru sistemul de lucru semicontinuu, cu timpi de contact gaz-lichid scurți, astfel ca variația compoziției gazelor de reacție în reactor să fie minimă, s-au făcut măsurători ale vitezei de reacție a formaldehidei.

Reprezentînd variația în timp a concentrației de formaldehidă, pe măsura creșterii concentrației de catalizator, se obține o familie de drepte (fig. 2), a căror pantă se modifică o dată cu concentrația de acid, mai rapid pentru concentrații mici. Reacția de condensare alchenă-formaldehidă, în soluție apoasă de acid sulfuric, are o cinetică relativ simplă, cu ecuația de viteză globală [5]:

$$V = \mathrm{K}P\,[F]\,h_0,$$

în care P este presiunea alchenei, $[F]$ — concentrația de formaldehidă, iar h_0 — funcția de aciditate după H a m m e t t.

Cinetica de ordinul pseudozero observată de autori este rezultatul suprapunerii peste reacția de bază a unor fenomene și reacții secundare: modificarea coeficientului de transfer al izobutenei din faza gazoasă în faza lichidă cu schimbarea compoziției fazei apoase, intervenția cu mărimi măsurabile a

reacției ireversibile de hidroliză a 4,4-dimetil-1,3-dioxanului pe măsura acumulării sale în sistem [6], efectul salin de ordinul doi la concentrațiile relativ înalte. Ca și la alte reacții catalizate de acizi tari, cantitatea log ($K_0/[H_2SO_4]$) este o funcție liniară (fig. 3) de concentrația stoechiometrică de acid.

1,3-dioxanului se suprapune apariția formaldehidei prin trecerea dioxanului în 3-metil-1,3-butandiol.

După cum era de așteptat, tot un ordin pseudozero se observă și cînd — la concentrație constantă de acid sulfuric — se variază concentrația inițială de formaldehidă (fig. 4).

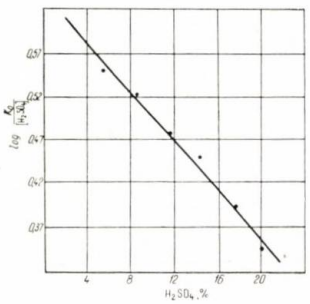


Fig. 3. Variația expresiei $\log(K_0/[H_2SO_4])$ cu concentrația de acid; temperatura: 70°C.

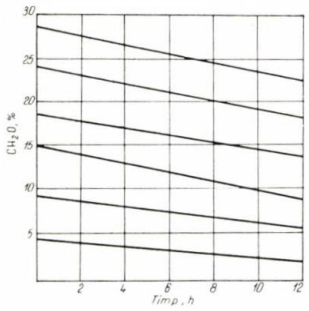


Fig. 4. Variația concentrației de formaldehidă: temperatură 70°C; acid sulfuric — 5,5%; debit — 80 l/h cu 12% izobutenă.

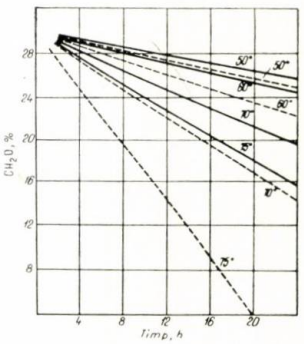


Fig. 5. Variația concentrației de formaldehidă pentru diferite temperaturi:
—— acid sulfuric 3%; -------- acid sulfuric 6%.

Suprapunerii fenomenelor menționate, și în special creșterii excesive a vitezei reacției de hidroliză, i se datorește și faptul că concentrația de formaldehidă scade mai lent la o concentrație de 23,5% acid sulfuric decît la concentrații mai joase. În fond, peste consumul de formaldehidă prin formarea 4,4-dimetil-

Tabela 3

COMPOZIȚIA GAZELOR DE IEȘIRE

Hidrocarbura	Intrare	Contact, 10 s	Contact, 150 s	Epuizare, %
A.				
Etan și etilenă	2,1	2,2	2,2	0
Propan	12,8	13,9	14,3	—
Propenă	5,5	6,2	6,1	0
Izobutan	4,9	5,6	5,9	—
n-butan	30,0	32,1	34,6	—
1-butenă	19,3	21,3	22,0	0
Izobutenă	13,7	6,3	2,7	80,3
2-butenă	11,7	12,4	12,2	5
B.				
Etan și etilenă	0,2	0,2	0,2	0
Propan	7,7	9,0	10,4	—
Propenă	3,0	3,4	3,4	0
Izobutenă	5,0	5,1	5,9	—
n-butan	34,6	39,7	41,2	—
1-butenă	20,9	23,1	23,9	2
Izobutenă	15,8	4,9	2,1	89
2-butenă	12,8	14,6	12,9	17

Condiții: temperatura — 50°C; acid sulfuric — 2%, debit de gaze — 80 l/h, concentrația inițială de formaldehidă — 27%.

Pseudoconstanta de ordinul 0 are aceeași valoare pentru concentrații inițiale de la 30 la 16%, scăzînd puțin pentru concentrații mai joase.

Viteza diferitelor reacții paralele avînd loc la condensare, aceasta crește sensibil o dată cu ridicarea temperaturii la reacție. Cum însă diferențele dintre aceste viteze sînt foarte marcate, se păstrează reactivitățile diferite ale componentelor, și deci compoziția produsului final nu se schimbă pe intervalul de temperatură considerat (fig. 5).

Pe baza datelor experimentale, condițiile de realizare a reacției au fost alese astfel ca epuizarea în izobutenă să fie avansată (concentrația finală în gazele de ieșire circa 2%), cu un consum minim de butene liniare. În produsul de reacție au fost prezente cantități foarte mici de 4-etil-1,3-dioxan; cum secvența vitezelor de cracare a dioxanilor la dienele corespunzătoare este aceeași cu cea a vitezelor de formare din alchene, izoprenul a fost practic lipsit de piperilenă. Prin varierea parametrilor concentrație de acid — temperatură s-au putut alege valori de maximă productivitate în condiții tehnologice relativ blînde.

Bibliografie

1. *** Brevet francez 1249215/1960; Hellin, M., Guerpillon, H., Coussemant, F. În: Rev. Inst. Franc. Pétrole **14**, 1959, p. 1 512.
2. Van Pelt, A. J. și Wibaut, J. P. În: Rev. Trav. Chem. **60**, nr. 1. ian. 1941, p. 56.
3. Farberov, M. I., Rotstein, I. I., Kutiin, A. M. și Șemiakina, N. K. În: J. Obsc. Himii, **27**, nr. 10, oct. 1957 p. 2 806.
4. Hanschke, E. În: Chem. Ber. **88**, 1955, p. 1 048.
5. Hellin M., Coussemant, F. În: C.r. **245**, 1957, p. 2 504.
6. Herșcovici, J., Duvalma, M., Stoica, R. și Vîtcă, V. În: Jurn. Obsc. Himii **32**, nr. 12, dec. 1962, p. 3 987.

METILAMINE

DIN METANOL ŞI AMONIAC

S. Şerban

Dintre alchilamine, metilaminele au cel mai larg domeniu de utilizare. Capacităţile de producţie pentru fabricarea lor sînt în continuă creştere, date fiind creşterile importante ale necesarului de metilamine din ultimul timp.

Monometilamina (MMA) se foloseşte ca materie primă pentru fabricarea agenţilor tensioactivi utilizaţi în industria textilă. De asemenea, stă la baza obţinerii sulfatului de monometilparaaminofenol, produs folosit în tehnica fotografică. În industria farmaceutică, MMA este folosită în sinteza teofilinei, cocainei, tropiononei, cofeinei, adrenalinei etc. Industria coloranţilor foloseşte MMA la prepararea unei serii de coloranţi antrachinonici. Prin reacţia MMA cu dinitroclorbenzenul se obţine tetrilul, folosit ca adaos pentru explozivi. Recent, prin policondensarea MMA cu ureea se obţine un nou material plastic.

Dimetilamina (DMA) se întrebuinţează pe scară mare la fabricarea dimetilformamidei, solvent foarte bun pentru fibre sintetice pe bază de polimeri şi copolimeri ai nitrilului acrilic şi pentru acetilenă. Cantităţi apreciabile de DMA sînt folosite la obţinerea disulfurii de tetrametiltiuram şi a *N*-dimetilditiocarbamatului, utilizaţi ca agenţi de vulcanizare; apoi, la prepararea de fungicide sau la obţinerea unui înlocuitor al sulfatului de cupru, folosit pentru combaterea manei la viţa de vie. DMA se mai utilizează pentru fabricarea unei serii întregi de agenţi de emulsionare şi produşi de finisare pentru industria textilă, agenţi de depilare pentru industria pielăriei agenţi de dezinfectare, produşi medicinali şi ierbicide. În ultimul timp, la prepararea dimetilboranilor, a antihistaminelor şi a unor polimeri modificaţi se folosesc cantităţi importante de DMA. MMA şi DMA se folosesc ca materii prime la obţinerea mono- şi dimetilanilinei prin reacţia cu clorbenzenul.

Trimetilamina (TMA) poate fi utilizată la obţinerea clorurii de metil, a trimetilcloraminei, la fabricarea colinei, apoi ca intermediar la fabricarea sărurilor cuaternare de amoniu. În ultimul timp, TMA se foloseşte la sinteza răşinilor schimbătoare de ioni şi la producerea trimetilboranilor.

Trebuie asociată creşterea capacităţilor de producţie a metilaminelor din ultimul timp şi cu progre-

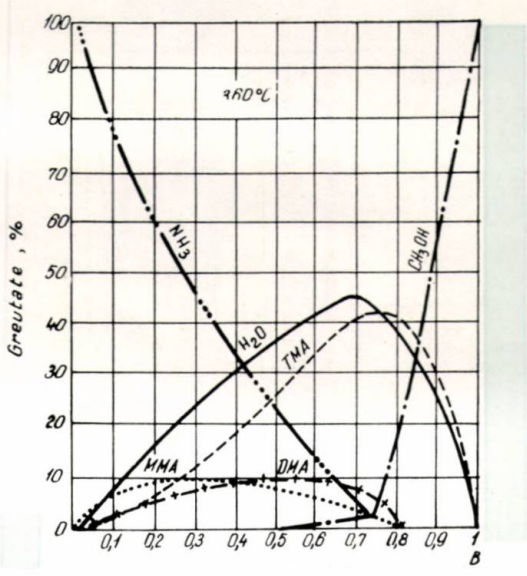


Fig. 1.

sele înregistrate la obținerea hidrazinelor substituite concentrate, combustibili pentru motoarele cu reacție.

Din datele cunoscute în literatura de specialitate, obținerea metilaminelor a fost realizată prin mai multe procedee: prin alchilarea directă a amoniacului cu derivați helogenați [1], prin condensarea sărurilor de amoniu cu formaldehida [2], [3], prin reacția cianurilor cu clorura de metil [4], prin reacția para-nitrozodimetilanilinei cu hidroxid de sodiu [5] etc. Metodele au însă o importanță preparativă restrînsă, și o fabricare pe baza lor nu se practică.

Metoda industrială de fabricare pe scară largă se bazează pe aminarea catalitică a alcoolului metilic cu amoniac, reacție care se efectuează în fază gazoasă la temperaturi cuprinse între 350 și 450°C. Pentru mărirea vitezelor de reacție se folosește un catalizator de deshidratare [6] și [7]. Produsul de reacție este întotdeauna un amestec al celor trei amine cu apă, metanol nereacționat, amoniac și urme de dimetileter. Procesul poate fi reprezentat prin următoarele reacții:

$$CH_3OH + NH_3 \longrightarrow CH_3NH_2 + H_2O + 4\,960 \text{ cal.} \quad (I)$$

$$2CH_3NH_2 \longrightarrow NH_3 + (CH_3)_2NH + 4\,700 \text{ cal.} \quad (II)$$

$$2(CH_3)_2NH \longrightarrow CH_3NH_2 + (CH_3)_3N + 3\,150 \text{ cal.} \quad (III)$$

$$(CH_3)_3N + NH_3 \longrightarrow CH_3NH_2 + (CH_3)_2NH - 7\,850 \text{ cal.} \quad (IV)$$

Pe baza calculelor termodinamice s-a putut întocmi diagrama care caracterizează evoluția sistemului [8], reprezentată în figura 1.

Tabela 1

UNELE PROPRIETĂȚI ALE METILAMINELOR

Caracteristici	MMA	DMA	TMA
Punct de topire, °C	−93,46	−92,19	−117,10
Punct de fierbere, °C la 760 mm col. Hg	− 6,6	+ 7,3	+ 2,9
Densitate, d_4^{20} lichid	0,652	0,654	0,632
Constantă de disociație bazică, 25°C	$43,8 \cdot 10^{-5}$	$52,0 \cdot 10^{-5}$	$5,50 \cdot 10^{-5}$
Solubilitate în apă (la 40°C, 760 mm col. Hg), % gr	42,5	60	20

Diagrama este întocmită pentru temperatura de 360°C și reprezintă variația concentrației produselor de reacție, exprimată în procente greutate, în funcție de raportul CH_3OH/NH_3 și de factorul $B = x + 2y + 3z$ = constant, care reprezintă conservarea numărului de grupe metil în sistem. Diagrama poate da orientări asupra alegerii condițiilor de lucru privind conducerea procesului, astfel încît din reacție să rezulte un amestec în care produsele dorite să apară în cantități preponderente.

După cum s-a amintit, din sinteză rezultă întotdeauna un amestec care conține cele trei amine; or, necesarul de dimetilamină întrece necesarul de monometilamină, necesarul de trimetilamină fiind mai restrîns. Acest necesar diferit determină alegerea condițiilor de fabricare și obligă aplicarea unei tehnologii care să producă în majoritate produsul util. Pentru realizarea acestui scop, pe lîngă alegerea condițiilor de sinteză, se utilizează și o recirculare a produselor nedorite, care se transformă, conform ecuațiilor (II) și (IV), în produse dorite.

Separarea metilaminelor este o operație dificilă. Afirmația rezultă din compararea proprietăților fizico-chimice și, în special, a temperaturilor de fierbere apropiate și coborîte.

Obținerea DMA de concentrație ridicată este ușurată de formarea azeotropului TMA—NH_3 cu temperaturi de fierbere inferioare temperaturii de fierbere a metilaminelor, făcînd astfel posibilă separarea unei fracțiuni MMA—DMA care ul-

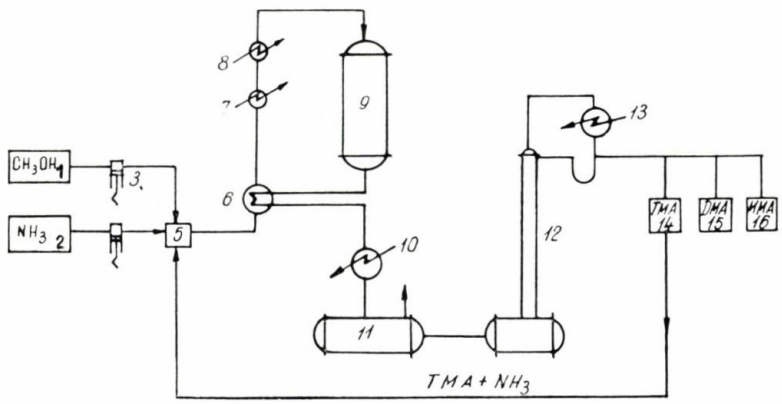


Fig. 2:

1, 2, 11, 14, 15, 16 — rezervoare; *3, 4* — pompe; *5* — amestecător; *6* — schimbător de căldură — recuperator; *7, 8* — supraîncălzitoare; *9* — reactor; *10—13* — condensatoare; *12* — coloană de rectificare.

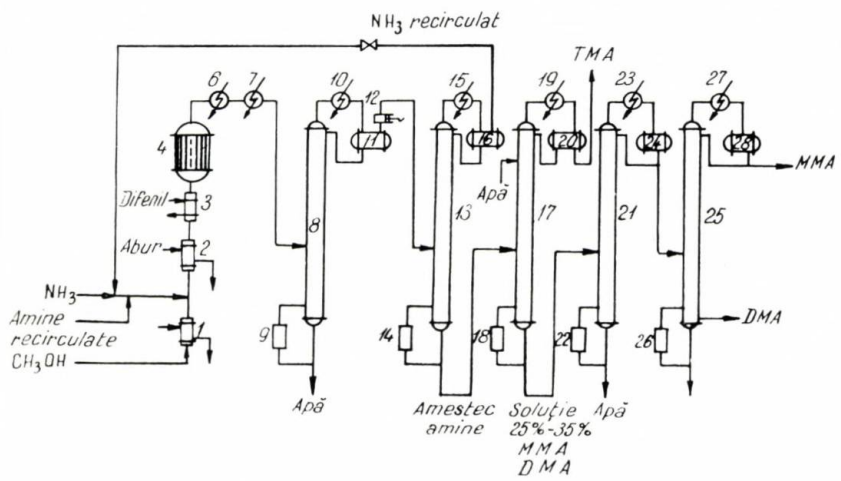


Fig. 3:

1 — vaporizator; *2, 3* — supraîncălzitoare; *4* — reactor; *6, 7* — răcitoare-concentratoare; *8, 13, 17, 21, 25* — coloane de rectificare; *10, 15, 19, 23, 27* — condensatoare, *9, 14, 18, 22, 26* — încălzitoare; *12* — pompă de presiune; *11, 16, 20, 24, 28* — rezervoare.

terior se rectifică, obținîndu-se fracțiuni cu concentrație ridicată. O altă variantă de separare, bazată pe solubilitatea diferită în apă a metilaminelor, este folosită la distilarea extractivă a TMA [9].

În figura 2 este prezentată schema unei instalații care folosește sinteza metilaminelor la o temperatură de 450—460°C și la o presiune a de 12—18 kg/cm², pe catalizator de silice-alumină. Produsele de reacție rezultate din sinteză sînt răcite, condensate și apoi separate prin distilare discontinuă azeotropă și extractivă. Azeotropul TMA + NH_3 se recirculă la sinteză [10].

O instalație cu o capacitate nominală de 3 200—3 600 t/an (fig. 3) realizează sinteze din metanol, amoniac și amine recirculate într-un reactor multitubular, la o temperatură de 350°C și o presiune de 5 kg/cm². Produsele de reacție condensate se separă de apă într-o primă coloană de rectificare, apoi sînt comprimate și introduse într-un sistem de patru coloane, în care se realizează separarea amoniacului, distilarea extractivă a trimetilaminei, separarea monometilaminei și dimetilaminei din soluția apoasă și, în final, separarea monometilaminei de dimetilamină [11].

O instalație cu o schemă asemănătoare celei din figura 3, dar care utilizează pentru separarea produselor numai patru coloane de rectificare, a fost pusă recent în funcțiune [12].

În Republica Democrată Germană funcționează o instalație care utilizează sinteza din metanol și amoniac sub presiune și separarea metilaminelor obținute prin distilare sub presiune, recirculînd azeotropul TMA—NH_3 la sinteză [13]. Instalația este prezentată schematic în figura 4.

Pentru punerea la punct a unei tehnologii adecvate, în cadrul Institutului «Chimigaz» s-a studiat obținerea metilaminelor din metanol și amoniac. Experimentările au fost efectuate în laborator și, apoi, într-o instalație experimentală cu schema și fluxul tehnologic redate în figura 5.

Metanolul și amestecul amoniac—amine recirculate se dozează cu ajutorul pompelor, se evaporă, apoi se supraîncălzesc într-un schimbător de căldură și într-un supraîncălzitor electric și intră la o temperatură apropiată de temperatura reacției în reactorul catalic monotubular, în care se găsește catalizatorul de deshidratare.

Amestecul produselor de reacție ieșite din reactorul catalitic se răcește, se laminează, reducîndu-i-se presiunea și produsele condensate, și se acumulează într-un recipient. Produsul acumulat conține cele trei amine, amoniac nereacționat, metanol nereacționat, apă, și uneori, cînd activitatea catalizatorului și condițiile de reacție nu au fost corespunzătoare, produse de descompunere CO, H_2, N_2, carbamat de amoniu etc. Partea de separare a instalației se compune din trei coloane de rectificare cu funcționare continuă și o a patra coloană, cu funcționare discontinuă (nereprezentate în figura 5), care a fost folosită pentru diferite scopuri de completare a unor date experimentale. În prima coloană de rectificare sub presiune se face separarea amestecului de amine și amoniac de apă și metanol. În coloana a doua se separă amestecul amoniac-azeotrop TMA—NH_3 (amestec ce se recirculă la sinteză) de amestecul MMA—DMA, ce se obține în blazul coloanei de rectificare. A treia coloană de rectificare, tot sub presiune, separă MMA de DMA.

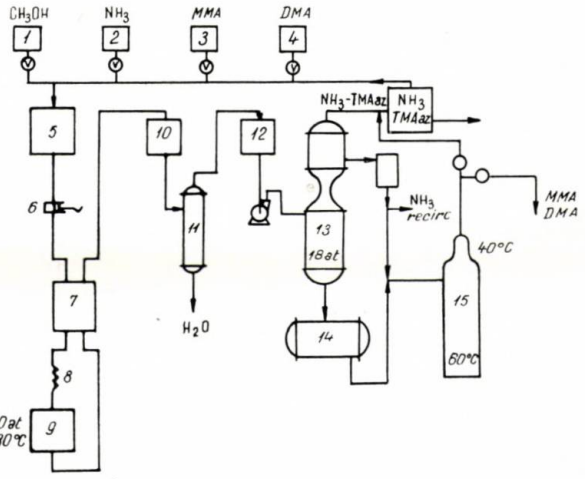


Fig. 4:
1, 2, 3, 4, 10, 12, 14 — rezervoare; *5* — rezervor pentru amestecare; *6* — pompă; *7* — schimbător de căldură; *8* — supraîncălzitor; *9* — reactor; *11* — separator de apă; *13* — coloană de distilare; *15* — coloană cu funcționare discontinuă.

În cadrul experimentărilor au fost luate în considerare două variante de lucru: o variantă utilizabilă în scopuri speciale, cînd în amestecul de alimentare a reactorului catalitic raportul molar N/C era apropiat de cel echimolecular, și o variantă în care raportul menționat era în favoarea azotului.

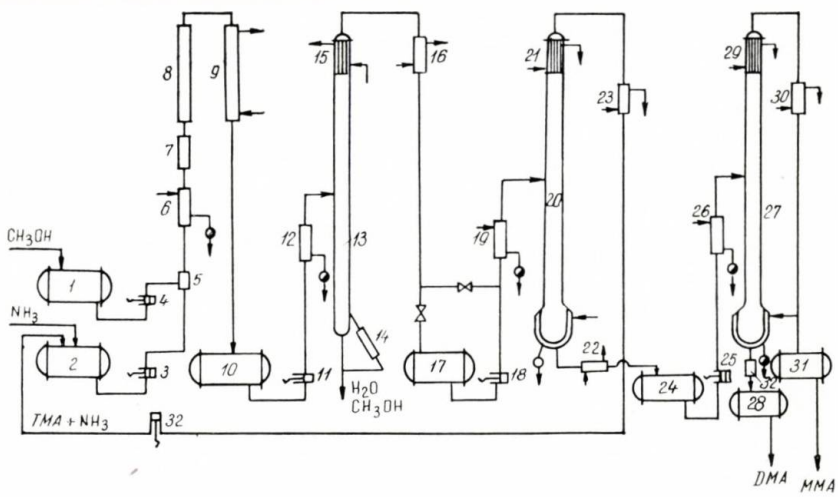


Fig. 5:
1, 2, 8, 10, 17, 24, 28, 31 — rezervoare; *3, 4, 11, 18, 25, 32* — pompe de dozare cu sisteme de măsurare; *5* — amestecător; *6, 7* — supraîncălzitoare; *8* — reactor; *9, 16, 23, 30* — condensatoare; *12, 19, 26* — preîncălzitoare; *13, 20, 27* — camere de rectificare; *14* — încălzitor; *15, 21, 29* — deflegmatoare.

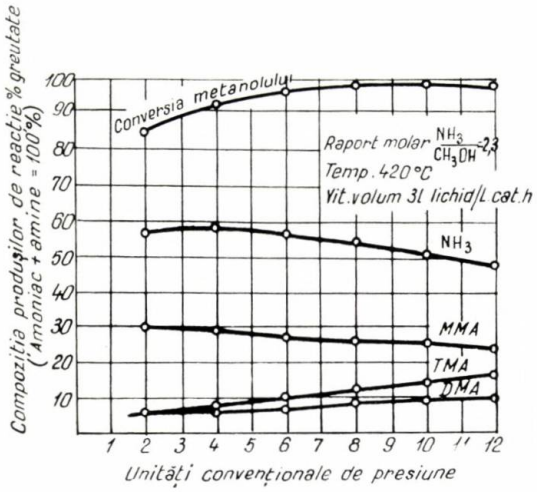


Fig. 6.

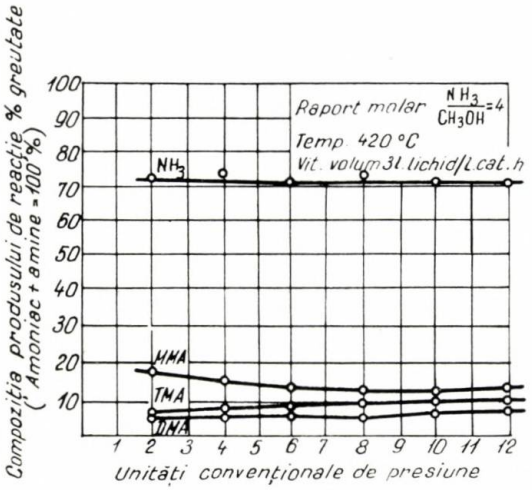


Fig. 7.

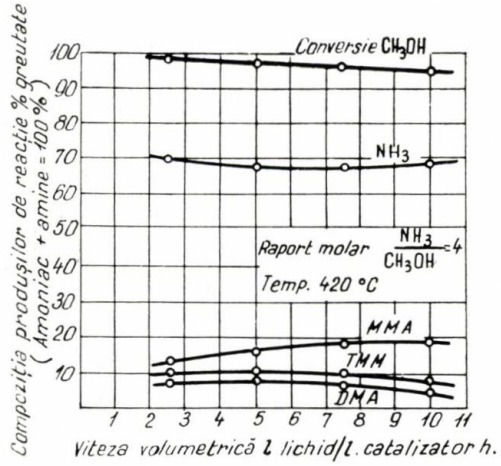


Fig. 8.

De asemenea, în cursul experimentărilor s-au studiat sistematic parametrii proceselor care au loc, stabilindu-se în final, pe lîngă tehnologia de fabricare a metilaminelor, și complexitatea de elemente necesare unei producții industriale.

În continuare vor fi prezentate unele rezultate obținute în cursul experimentărilor.

Influența presiunii asupra conversiei metanolului și asupra compoziției produselor de reacție este ilustrată în figurile 6 și 7.

Se observă că scăderea presiunii duce, pe lîngă la o micșorare a conversiei metanolului, și la o creștere a conținutului în MMA. O micșorare a raportului molar N/C duce la o îmbogățire în amine a produsului de reacție. În cazul cînd separarea metilaminelor se face prin varianta distilării azeotrope, limita inferioară a raportului molar N/C este dependentă de compoziția azeotropului TMA—NH_3 format în procesul de rectificare.

Conversia metanolului este influențată favorabil de creșterea temperaturii, limita superioară fiind dictată de intensificarea proceselor secundare, a căror viteză crește mult o dată cu depășirea acestei limite.

Influența vitezei volumetrice asupra compoziției produselor de reacție și asupra conversiei metanolului este redată din figura 8, din care reiese că variind viteza volumetrică a amestecului de reactanți de la 2,5 la 10, exprimată ca l lichid/l catalizator.h, conversia metanolului scade treptat de la 98 la 95%. De asemenea, scade procentul de DMA și TMA și crește cel de MMA.

Aceste evoluții se explică prin micșorarea timpului de contact și creșterea relativă a proporției produsului a cărui viteză de formare este mai mare.

Catalizatorul utilizat la sinteza metilaminelor trebuie să posede, pe lîngă o activitate catalitică ridicată, și o rezistență bună mecanică, care-i determină în special timpul de utilizare cu randamente acceptabile. Găsirea unui astfel de catalizator a constituit una dintre preocupările principale ale acestei probleme și partea cea mai importantă a cercetării de laborator.

Pe baza datelor acumulate, studiul fabricației metilaminelor în instalația experimentală a putut fi încheiat cu rezultate bune.

Bibliografie

1. Hoffmann, A. W. În: Proc. of. the Royal Soc. of. London **12** p. 382.
2. Plöchl, I. În: Ber., **21,** 1884, p. 2 117.
3. Eishweiller, W. În: Ber., **38,** 1905, p. 880.
4. Traube, W. și Engelhardt, A. În: Ber., **44,** 1911, p. 3 149.
5. Manschutkin, I. În: J. Russ. Phys. Chem. Gas. **30,** p. 243; C.A. 1898, II, 478; Bayer M., Caro. În: Ber., **7,** 1877, p. 964.
6. Sabatie, P. și Haihle, A. În: C.R. **148,** 1909, p. 898.
7. Smolenschy, E. și Smolenschy, K. În: Roczniki Chem. **1,** 1921, p. 232.
8. Issoire, J. În: Bull. Soc. Chem. France, nr. 11—12, nov.-dec. 1960, p. 2 004.
9. * * * Brevet German 609402, 1935.
   * * * Brevet German 704548, 1942.
   * * * Brevet S.U.A. 2848386, 1953.
   * * * Brevet S.U.A. 2998355, 1959.
   * * * Brevet S.U.A. 2999053, 1959.
10. * * * În: Petroleum Refiner, **37,** nr. 10, oct. 1957, p. 263.
11. Chopey, M. P. În: Chem. Engng. **68,** nr. 17, aug. 1961, p. 100.
12. * * * În: Chem. Products and Aerosol news, **26,** nr. 1, ian. 1963, p. 22.
13. Bogrow, I. În: Fiat Final Rept, p. 716

A. Turassy, A. Tutelea, V. Mercea, M. Fruchter

Decuprarea continuă a plumbului brut în cuptor electric

Plumbul brut obținut prin topirea concentratelor sau a altor produse metalurgice este întotdeauna impurificat cu diverse metale: cupru, arsen, stibiu, staniu, aur, argint, bismut etc.

Operația prin care se realizează obținerea unui plumb pur este procesul de rafinare, decuprarea — purificarea de cupru — fiind primul stadiu al procesului.

În prezent decuprarea se realizează industrial ca un proces discontinuu în două faze:

Decuprarea grobă sau decuprarea prin licuație, care se bazează pe solubilitatea limitată a cuprului și a compușilor săi în plumb lichid la temperaturi scăzute (fig. 1).

Teoretic, prin răcire la 327°C, conținutul cuprului în plumb ar putea să scadă pînă la 0,06%. În mod obișnuit, însă, plumbul este răcit pînă la 340—360°C, conținutul cuprului în plumb ajungînd la 0,2—0,3%.

Cuprul separat prin răcire se concentrează în scoarțele cuproase. Acestea conțin în medie 10—20% Cu și 60—70% Pb, greutatea lor reprezentînd circa 10—20% din greutatea plumbului brut supus rafinării.

Decuprarea fină se efectuează cu scopul micșorării conținutului de cupru din plumb pînă la 0,001—0,003%. Această operație este necesară deoarece chiar și un conținut de cupru de 0,1% are efecte negative asupra celorlalte faze ale rafinării: scoarțele antimonioase obținute în faza de dezantimoniere se îmbogățesc în cupru, crește consumul de zinc la dezargintare, scade randamentul de extragere a metalelor prețioase la cupelație.

Operația de decuprare fină constă din introducerea sulfului în baie și agitarea plumbului la 400—450°C. Se formează sulfură de cupru insolubilă în plumb, care poate fi separată și culeasă sub formă de scoarțe sărace în cupru (3—5%), care se introduc în cuptorul pentru decuprarea grobă.

Prelucrarea scoarțelor cuproase grobe — bogate în cupru — se poate face în cuptoare verticale împreună cu șarja normală de topire, sau separat în cuptoare cu flacără, cu adaos de sodă ca fondant și

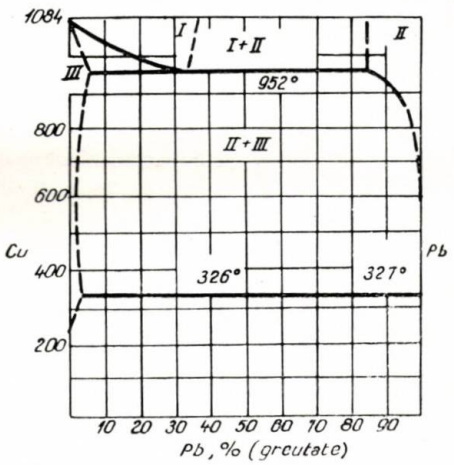


Fig. 1. Diagrama de echilibru a sistemului Pb—Cu: *I, II, III* — lichide.

de pirită sau concentrat plumbos ca agent de sulfurizare. Se obțin mată cuproasă convertizabilă și plumb brut, ce se reîntoarce la rafinare.

Această schemă de decuprare a plumbului prezintă două dezavantaje importante:

— Micșorează cu 10—15% randamentul de extracție directă a plumbului, imobilizînd o cantitate mare de plumb în scoarțele cuproase, iar din prelucrarea acestora prin topire pentru mată rezultă plumb brut, cu un conținut ridicat de cupru (5—6%). Acest lucru dă naștere la o circulație continuă a

unor cantităţi mari de plumb şi cupru între secţia de prelucrare a scoarţelor cuproase şi secţia de rafinare a plumbului brut.

— Atît operaţiile de decuprare, cît şi cea de prelucrare a scoarţelor se fac pe şarje discontinue, ceea ce lungeşte mult durata de lucru prin încărcare, descărcare, încălzire, răcire etc. şi îngreuiază introducerea mecanizării sau automatizării înaintate a procesului de rafinare.

Din literatura de specialitate se cunosc încercări de trecere la operaţii continue a tuturor fazelor rafinării plumbului.

În ceea ce priveşte faza de decuprare grobă, executarea ei într-o operaţie continuă poate fi însoţită simultan şi de formarea matei cuproase, contopindu-se astfel într-o singură operaţie continuă atît separarea cuprului din plumb — decuprarea — cît şi prelucrarea scoarţelor cuproase — formarea matei convertizabile şi recuperarea plumbului.

În cercetările pentru decuprarea continuă a plumbului brut cu obţinerea matei s-a utilizat ca agregat fie un cuptor cu vatră încălzit cu combustibil gazos sau lichid [1, 2, 3], fie un cuptor încălzit, prin rezistenţă din zgură, cu ajutorul energiei electrice [5, 4]. În ambele tipuri de cuptoare extracţia plumbului din plumb decuprat depăşeşte 97—98%, a cuprului în mată şi şpeis ajungînd pînă la 90%. Plumbul obţinut conţine 0,2—0,3% cupru, fiind corespunzător plumbului decuprat grob în operaţiile discontinue. Ca agenţi de sulfurizare au fost utilizate sulfura de fier (sub formă de concentrat de pirită) sau sulfura de plumb (sub formă de concentrat plumbos), ultima fiind mai avantajoasă, deoarece aduce şi un adaos de plumb. În cuptorul electric s-a folosit şi sulfură de sodiu, care serveşte atît ca sulfurizant cît şi ca constituent al zgurei.

Cunoscînd datele din literatura de specialitate şi ţinînd seamă de faptul că cuptorul electric este un agregat în care pe de o parte se poate menţine şi regla temperatura în toate zonele cuptorului mai uşor ca în cuptorul încălzit cu combustibil, iar pe de altă parte volumul de gaze şi deci pierderile metalice sînt mult mai mici într-un astfel de cuptor, s-a trecut la experimentarea şi aplicarea tehnologiei decuprării continue în cuptor electric pentru plumbul brut obţinut la o uzină de plumb din ţara noastră.

Decuprarea se realizează prin introducerea continuă a plumbului brut şi a materialelor de formare a matei şi zgurei peste o baie adîncă de plumb menţinut în stare topită. Regimul de temperatură este astfel reglat ca la partea inferioară a băii de plumb să se menţină o temperatură cît mai scăzută (330—350°C), iar la cea superioară 1 000°C. Evacuarea plumbului decuprat se face pe la partea inferioară printr-un sifon, iar mata, care se formează la suprafaţa plumbului — în zona de 1 000°C — , se evacuează periodic.

În cuptor au loc simultan două procese:

— separarea cuprului din plumb prin licuaţie;

— trecerea cuprului astfel separat sub formă de mată.

Prin răcirea plumbului brut pe măsură ce coboară în cuptor, se separă o soluţie solidă de plumb în cupru, cu greutatea specifică variabilă, însă mai mică decît a plumbului, care are deci tendinţa de a se ridica deasupra băii de plumb lichid. Viteza procesului este determinată de diferenţa dintre greutăţile specifice ale plumbului şi substanţelor insolubile (soluţii solide, compuşi intermetalici greu fuzibili) şi de mărimea particulelor ce se separă. Viscozitatea plumbului lichid şi viteza de circulare a plumbului de sus în jos în cuptor — debitul plumbului introdus — influenţează de asemenea viteza de licuaţie.

Prin licuaţie se separă şi se ridică la suprafaţa topiturii o dată cu cuprul şi alte metale insolubile în plumb sau care formează cu acesta compuşi chimici greu solubili. Astfel, se separă din plumb fierul, sulful-mată şi de asemenea compuşii greu fuzibili ai fierului şi cuprului cu stibiul şi arsenul—şpeis. Dacă temperatura nu depăşeşte 340°C, con-

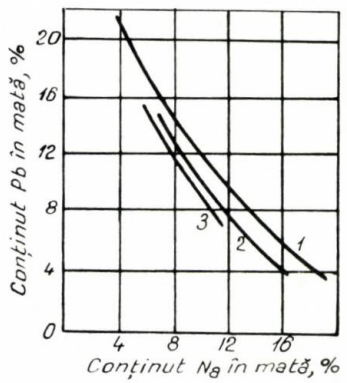


Fig. 2. Concentraţia plumbului în mată în funcţie de conţinutul sodiului şi al cuprului din mată. Concentraţia cuprului în mată:
1—27,6%; *2*—35,5%; *3*—43,4%.

ţinutul de cupru în plumb la partea inferioară a cuptorului poate fi adus la 0,09—0,1%.

Compuşii de cupru (soluţii solide, compuşi intermetalici), care prin ridicarea lor spre suprafaţa băii de plumb ajung în zona de temperaturi ridicate — 1 000°C—, reacţionează cu agenţii de sulfurizare — sulfura de plumb — formînd mata. Mata astfel obţinută în proces reprezintă deci un amestec de sulfuri de cupru, plumb şi sodiu. În mată trec, de asemenea, în cantitate mică şi sulfurile celorlalte metale din plumb brut.

Pentru a micşora conţinutul de sulfură de plumb în mată, în vederea îmbunătăţirii ei calitative, se adaugă o dată cu agentul sulfurizant şi carbonat de sodiu, care înlocuieşte plumbul din mată (fig. 2), conform reacţiei:

$$3PbS + 2Na_2CO_3 \rightarrow 2Na_2S + 3Pb + SO_2 + 2CO_2 \qquad [5]$$

Sulfura de sodiu fiind mult mai uşoară decît cea de plumb face să scadă în greutate cantitatea de mată (măreşte deci conţinutul procentual de cupru în mată), eliminînd în acelaşi timp plumbul din ea.

Adaosul de sodă are ca efect scăderea temperaturii de topire a matei sub 900°C, micşorarea densităţii ei şi deci separarea mai bună de plumb. Acelaşi efect îl are şi sulfura de sodiu, folosită uneori şi pentru acţiunea ei sulfurizantă.

În cuptorul electric încălzirea se realizează prin trecerea curentului electric prin stratul de zgură care

se găsește deasupra băii metalice. Compoziția zgurei trebuie să fie constantă pentru a avea o rezistență electrică cît mai invariabilă. Acestui scop îi corespunde foarte bine zgura de topire obținută în cuptoarele Water-jaket pentru plumb, cu un conținut de 25—30% SiO_2, 35—40% FeO, 8—12% CaO. Adaosul de sodă din șarjă aduce acestei zgure cantitatea de Na_2O necesară pentru a reacționa cu PbS și a forma mata sodică.

Aparatura

Încercările de decuprare continuă s-au început într-o instalație experimentală cu productivitatea de 1 t plumb brut/zi. Ca urmare a rezultatelor pozitive obținute în această instalație s-a trecut la construirea unui cuptor semiindustrial cu productivitatea de

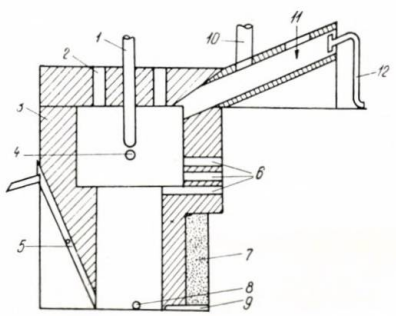


Fig. 3:

1 — electrod; *2* — gură de alimentare; *3* — căptușeală termică; *4* — orificiu pentru electrodul auxiliar; *5* — țeavă pentru evacuarea plumbului decuprat; *6* — guri pentru scurgerea matei; *7* — izolație exterioară a cuptorului; *8* — țeavă cu știuț pentru evacuarea totală a cuptorului; *9* — țeavă metalică pentru termocuplu; *10* — coș de gaze; *11* — alimentarea cu plumb brut; *12* — arzător.

4 t plumb brut/zi la o uzină de plumb din țara noastră, ulterior modificat astfel încît productivitatea lui să atingă 6 t plumb brut/zi (2 000 t plumb/an).

Elementul de bază al instalației semiindustriale îl constituie cuptorul electric de formă cilindrică (fig. 3). Atît diametrul interior al cuptorului cît și cel exterior se îngustează în zona plumbului topit, lucru necesar, dat fiind caracterul experimental al cuptorului. Partea superioară a cuptorului — zona matei și a zgurei — are diametrul interior de 45 cm, iar partea inferioară — coloana de plumb topit — are diametrul de 35 cm. Capacul și corpul cuptorului au fost căptușite în interior cu cărămizi de cromomagnezită. Cuptorul a avut un electrod de grafit central, vertical.

Pentru alimentarea cuptorului cu energie electrică s-a utilizat un transformator monofazic cu puterea maximă de 45 kVA, alimentat la rețeaua de 380 V. Intensitatea curentului a fost de aproximativ 500 A, iar tensiunea de 30—35 V. Secundarul transformatorului electric a fost branșat cu o bornă la electrodul de grafit, iar cu cealaltă la carcasa metalică a cuptorului, circuitul închizîndu-se prin straturile de zgură, mată și plumb. S-au folosit electrozi de electrografit de producție indigenă, cu diametrul de 100 mm.

Cuptorul a fost prevăzut cu trei guri de scurgere, așezate la niveluri diferite, pentru evacuarea matei și a eventualelor produse intermediare. Acest lucru a fost necesar ținînd seamă de caracterul experimental al lucrărilor efectuate.

Alimentarea cuptorului cu plumb brut s-a realizat prin retopirea lingourilor într-un cuptor încălzit cu gaz metan de dimensiuni mici, sudat la carcasa capacului cuptorului electric. Plumbul brut a fost adus de la secția de topire a uzinei.

Evacuarea plumbului decuprat s-a efectuat printr-un tub metalic cu diametrul interior de 50 mm. Pentru a menține plumbul în stare topită pe toată lungimea țevii, aceasta putea fi încălzită exterior, în caz de necesitate, cu un arzător cu gaz metan.

Sistemul de evacuare a gazelor și prafului din cuptor a constat dintr-un coș ce comunica cu atmosfera, prin care se evacuau în special gazele de ardere din cuptorul de alimentare. Praful antrenat din cuptor nu a fost captat, deoarece reprezenta o cantitate foarte mică — circa 0,1% din cantitatea de plumb brut introdusă.

Pentru măsurarea temperaturii stratului inferior de plumb, s-a prevăzut un termocuplu amplasat pe fundul cuptorului.

Cuptorul experimental semiindustrial a funcționat peste două luni, prelucrînd aproape 200 t plumb brut.

În aceste încercări s-au folosit următoarele materiale:

1. P l u m b b r u t provenit de la cuptoarele de topire. Analiza plumbului prelucrat a fost: Cu — 1 — 1,7%; Sb — 2,8—5,5%; Bi — 0,1—0,2%; As — 0,05—0,1%; Au—60—90 g/t; Ag—1 800—2 300 g/t. Conținutul variabil și relativ scăzut de cupru se explică prin faptul că la secția de topire turnarea în forme a plumbului brut nu se face imediat după evacuarea lui din cuptor, ci după un timp oarecare, cînd, răcindu-se, se formează o scoarță cuproasă care se culege și se reintroduce în cuptor.

2. Z g u r ă. S-a folosit zgură granulată de la cuptoarele Water-jaket ale uzinei. Analiza medie a zgurei este: SiO_2—28%; FeO—38%; CaO—8%; Pb—3%; Cu—0,5%; Zn—6,5%.

3. Materiale pentru s u l f u r i z a r e a c u p r u l u i și f o n d a n ț i. Ca material de sulfurizare s-a folosit un concentrat plumbos cu conținut ridicat de plumb — concentratul plumbos Ruschița (Pb—69,65%; S—17,86%; Cu — 0,79%; Fe — circa 1%), iar ca fondanți — sodă calcinată tehnică.

Alimentarea cu plumb brut s-a făcut continuu, iar reactivii au fost introduși periodic printr-unul dintre orificiile capacului.

Evacuarea plumbului decuprat din cuptor a fost continuă. Mata a fost evacuată periodic, în medie la 8—12 ore.

Plumbul decuprat a servit ca materie primă pentru turnarea directă a anozilor necesari instalației de rafinare electrolitică a plumbului, unde prezența a 0,2—0,3% Cu nu a provocat nici un deranjament, lucru cunoscut și din literatura de specialitate [6], iar mata obținută a fost prelucrată în condiții normale în secția de convertizare a uzinei.

Din plumbul decuprat s-au luat probe la fiecare șase ore; de asemenea, s-au luat probe de mată la

fiecare evacuare a acesteia. S-a analizat periodic zgura, pentru a urmări eventualele modificări ce ar fi putut interveni pe parcursul funcționării cuptorului.

Rezultate experimentale

În decursul experimentărilor atît în instalația-pilot de 1 t Pb/24 h cît și în cea semiindustrială de 4 t Pb/24 h (mărită ulterior pentru a putea prelucra 6 t Pb/24 h), s-a urmărit a se stabili modul cum influențează diverși factori asupra indicilor mai importanți ai funcționării cuptorului, și anume:

— influența temperaturii stratului inferior asupra calității plumbului decuprat;

— influența încărcării specifice (t Pb brut/m^2. 24 h și t Cu/m^2. 24 h) asupra calității plumbului decuprat și a mersului normal al cuptorului;

— influența cantității de concentrat de plumb și de sodă calcinată asupra calității plumbului decuprat și a matei obținute;

— influența puterii cuptorului asupra consumului specific de energie electrică.

Concluziile care s-au desprins în urma funcționării celor două instalații sînt prezentate în cele ce urmează.

Menținerea temperaturilor în cuptor la un anumit nivel este de cea mai mare importanță pentru a obține o decuprare cît mai înaintată a plumbului. Dacă temperatura zgurei este menținută relativ ușor la 1 150—1 200°C prin variația intensității curentului electric (nivelul de scufundare a electrodului în baia de zgură), în schimb temperatura la partea de jos a cuptorului este influențată și de regularitatea fluxului de plumb alimentat. O mică creștere a temperaturii la partea inferioară a cuptorului duce concomitent la creșterea conținutului de cupru în plumb. Astfel, este suficient ca temperatura să crească de la 345 la 370°C pentru ca conținutul de cupru în plumb să crească de la 0,12 la 0,25%. În același timp, însă, o temperatură prea scăzută poate provoca înghețarea cuptorului și deci solidificarea plumbului. De aceea, se consideră optim realizabilă temperatura de 340—360°C.

Conținutul de cupru în plumbul decuprat mai depinde și de viteza de parcurgere a plumbului alimentat în cuptor, adică de încărcarea specifică exprimată în tone de plumb brut încărcate pe zi, raportate la m^2 suprafață de cuptor. Cu cît această încărcare crește, cu atît procesul de licuație este împiedicat și conținutul de cupru în plumb crește. Limita superioară pînă la care conținutul de cupru în plumb nu depășește 0,2—0,3% — temperatura la partea inferioară a cuptorului menținîndu-se sub 360 °C — a fost de maximum 40 t/m^2. 24 h plumb brut.

Productivitatea cuptorului este însă limitată și de conținutul de cupru în plumb. Procesul de formare a matei prin reacția dintre sulfura de plumb și cupru, care s-a ridicat deasupra băii de plumb, este un proces care are loc la suprafața de contact dintre plumb și stratul de sulfuri. În condițiile de lucru din timpul experimentărilor — temperatura în zona matei aproximativ 1 000°C, înălțimea stratului de mată deasupra plumbului 5—15 cm, stratul de zgură înalt de 10—12 cm aflat în permanentă agitare din cauza trecerii curentului electric — debitul maxim de cupru este de 450 kg/m^2·24 h· secțiune cuptor. Dacă prin introducerea plumbului această cifră este depășită, nu mai are loc legarea în totalitate a cuprului sub formă de mată și încep să se formeze scoarțe cuproase, greu fuzibile, compuși ai cuprului cu alte metale din plumbul brut, care, în final, îngreuiază procesul de decuprare continuă.

În cuptorul semiindustrial, prin existența suprafețelor diferite ale celor două secțiuni (cea de plumb și cea de mată și zgură) a fost posibilă menținerea unei încărcări maxime de plumb brut, cînd conținutul de cupru nu depășea 1,8%. În unele perioade ale funcționării cuptorului, atunci cînd acest conținut a fost depășit, s-a observat apariția de scoarțe solide la zona de contact dintre plumb și mată, care însă dispăreau după ce se continua alimentarea cu plumb mai sărac în cupru.

Factorul esențial care influențează procesul de formare a matei, precum și compoziția ei constituie adaosul de reactivi, adică raportul dintre cuprul din plumbul alimentat și cantitatea de sulfură de plumb și sodă calcinată. Se cunoaște că pentru a obține mată cu un conținut cît mai ridicat de cupru, adaosul de sulf, sub formă de sulfură de plumb, trebuie să fie cît mai scăzut, fără a scădea însă sub limita necesară matificării (sulfurizării) întregii cantități de cupru și a celorlalte componente ale matei. Se cunoaște că la topirea aglomeratului de plumb este necesar un raport aproximativ de 1 : 1 între cuprul și sulful din șarjă. În cazul decuprării continue, acest raport este altul. Pentru stabilirea acestuia trebuie cunoscut gradul de desulfurare (oxidarea sulfului înainte de a intra în reacție) din cuptorul electric. Din experimentări a rezultat că cu cît cuptorul este de capacitate mai mare cu atît gradul de desulfurare este mai mic, deci pierderile de sulf sînt mai scăzute. La cuptorul-pilot de 1 t Pb/zi se pierdeau prin oxidare 60% din sulf, la cel de 4 t/zi — 30%, iar la cel de 6 t/zi — circa 25% din sulf. La un grad atît de mic de desulfurare raportul optim S : Cu va fi mai mic decît cel folosit la topirea aglomeratului plumbos.

Folosirea unui raport S : Cu mai mare decît cel necesar duce la creșterea cantității de mată și deci la micșorarea concentrației cuprului, ceea ce poate face imposibilă prelucrarea ei directă în convertizor.

Cantitatea și compoziția matei sînt influențate și de adaosul de sodă din șarjă. Rolul sodei este de a înlocui plumbul din mată.

În procesul de decuprare continuă, mata care rezultă are un conținut relativ scăzut de fier (nu depășește 5—8% față de matele obișnuite de cuptor, care conțin în jur de 35—40% fier). Mata din cuptorul de decuprare continuă nu este deci o mată feruginoasă.

În încercările-pilot și semiindustriale s-a variat în limite largi atît adaosul de sodă cît și cel de concentrat, în vederea stabilirii adaosului optim. Plumbul brut a avut conținutul de cupru variat între 0,92 și 1,68% cupru. La încărcarea în cuptor s-a ținut seamă ca să nu se depășească 450 kg Cu/m^2. zi, menținîndu-se deci sub 40 t Pb brut/m^2. zi, raportat la secțiunea zonei inferioare a cuptorului. Datele

ce s-au obținut în urma acestor încercări au fost centralizate în tabela 1.

Tabela 1

Raport S : Cu la alimentare	Adaos Na_2CO_3 (% față de Pb brut)	Conținut Cu în mată, %	Conținut Pb în mată, %	S* în mată, %	Raport Cu /Pb în mată, %	Cantitatea de mată (% față de Pb brut)
1,44	2,25	17,8	48,5	17,8	0,36	4,25
1,14		28,2	30,4	21,5	0,93	3,5
1,1		35,9	27,6	17,4	1,3	2,9
0,59	1,5	36,0	24,1	21,1	1,5	3,58
0,39		37,1	18,6	19,2	2,0	3,95
1,16	0,5	21,33	44,5	19,7	0,47	4,64
0,74		25,7	41,3	17,1	0,62	4,0
0,63		22,6	40,3	19,3	0,56	5,5

* Pierderea de sulf față de sulful introdus reprezintă 30%.

Din datele din tabela 1 se constată că creșterea adaosului de sodă micșorează conținutul de plumb în mată, la același raport dintre sulful din concentrat și cuprul din plumbul brut. Creșterea raportului S : Cu mărește conținutul de plumb în mată, la același adaos de sodă în șarjă. Conținutul de sulf în mată se menține aproximativ constant (în jur de 20%), diferit de valoarea medie a sulfului din matele feruginoase din cuptoarele de topire (care este de 25%).

Bazat pe aceste date se trage concluzia că adaosul optim de reactivi pentru a obține mată cu un conținut de peste 30% cupru și sub 20—25% plumb, prin decuprarea plumbului brut cu un conținut de 1—1,5% cupru, este de 1,5% sodă raportat la plumbul brut și de 40—60% sulf (sub formă de concentrat de plumb bogat în plumb) față de cuprul din plumbul brut, în cazul utilizării unui cuptor în care desulfurarea prin oxidarea sulfului este de 25—30%.

În încercările executate, adaosul de sodă față de cupru a fost în raportul de aproximativ 1 : 1. Din aceste încercări a rezultat că în aceste condiții mata are un conținut de 4—5% sodiu (circa 30% din sodiul introdus cu soda calcinată). Restul de sodiu se găsește în zgură și în plumbul decuprat.

Prezența în plumbul brut a unei cantități relativ mari de stibiu și arsen (2,5—3,5% Sb, 0,1—0,15% As) a făcut ca în procesul de decuprare să apară și șpeisuri, compuși intermetalici între Pb-Cu-As-Sb. Acestea — cu o structură metalică pronunțată — se ridicau la suprafața băii de plumb și se evacuau o dată cu mata, separîndu-se în oala de turnare a matei. Analiza unor astfel de șpeisuri arată un conținut de 10—15% Pb; 25—35% Cu; 20—25% Sb; 1—3% As. Prezența lor nu îngreuiază procesul de decuprare atunci cînd ele reușesc să ajungă în zona de formare a matei, zonă încălzită la peste 1 000°C și unde ele se topesc și pot fi evacuate din cuptor. În unele cazuri, din cauza unei alimentări care depășește capacitatea cuptorului (fie în plumb, fie în cupru), acești compuși se formează în partea inferioară a cuptorului (la 10—15 cm de fundul lui), unde temperatura nu trece de 450—500°C. De aici acești compuși solizi nu se pot ridica înspre zona caldă, deoarece sînt împiedicați de curgerea în jos a plumbului alimentat și se prind într-un bloc solid, care formează un fel de pod în această parte a cuptorului. Trecerea în continuare a plumbului în această zonă este împiedicată. Prin funcționarea în continuare a cuptorului devine necesară practicarea cîtorva găuri prin care să poată trece plumbul.

În experimentările executate în cuptorul semiindustrial s-a constatat că această crustă apare numai atunci cînd s-a depășit alimentarea cu cupru (în plumbul brut) peste 400—450 kg/m². zi. Compoziția unei astfel de cruste arată un conținut de Cu de 21,9%; Pb—64,4%; Sb—17,3%; As—2,39%; Fe—2,6%. Temperatura de topire a acesteia a fost de 680—700°C.

Evitarea formării unor astfel de cruste în partea inferioară a cuptorului se obține prin dimensionarea judicioasă a cuptorului, conform compoziției plumbului brut cu care se va alimenta cuptorul. În afară de conținutul de cupru care nu trebuie să depășească în nici un caz productivitatea prescrisă (depășiri chiar de scurtă durată ale conținutului maxim admis pot duce la formarea crustelor), prezența arsenului și stibiului în cantități mari în plumb favorizează apariția acestor cruste. De aceea, în astfel de cazuri este indicat a se micșora încărcarea pe m² de cuptor. Acest lucru favorizează procesul de licuație, chiar pentru plumb cu un conținut mai ridicat în arsen și stibiu și deci formarea crustelor este mai puțin probabilă.

În ceea ce privește repartiția metalelor între produsele obținute în cuptorul de decuprare continuă, în tabela 2 se arată rezultatele obținute în timpul funcționării optime a cuptorului de 4 t Pb/zi.

Compoziția plumbului brut este:
Cu — 1,6%, Sb—2,5%, Pb—95,1% S — 0,17%.
Adaos de:
— sodă — 1,5% (raportat la cantitatea de Pb brut);
— concentrat plumbos — cantitatea rezultată din raportul S : Cu = 0,5. (Compoziția concentratului de Pb: Pb — 69,65%, Cu — 0,79%, S — 17,8%, Fe — circa 1%, Sb — circa 1%).
Gradul de desulfurare — circa 25%.
Temperatura la partea inferioară a cuptorului — 340—350°C.
Temperatura la partea superioară a cuptorului — 1 100°C.
Parametrii electrici:
— tensiunea — 30—35 V;
— intensitatea — 450—550 A.
Consumul de electrozi — 0,85 kg/t Pb brut.
Consumul de energie electrică — 95 kWh/t Pb brut.
Compoziție plumb decuprat: 0,25% Cu; 2,43% Sb; 96,3% Pb.
Compoziția matei: 36% Cu; 21% Pb; 6% Fe; 20% S; 1% Sb; 4% Na.

Se constată că Pb din plumbul decuprat depășește cu circa 2,2% Pb din plumbul brut, ceea ce reprezintă aportul de Pb al concentratului. Restul de Pb intră în mată. Cuprul se repartizează în proporție de circa 85% în mată și circa 15% în plumb. Pierderile nu depășesc 0,1—0,2% pentru elementele principale, în afară de sulf, care se oxidează într-o proporție de aproape 25%. Din analizele de aur și argint făcute asupra probelor de plumb decuprat și mată rezultă că ele se repartizează în proporție de circa 90% în plumb și 10% în mată. Cantitatea de mată reprezintă circa 3,5% din plumbul brut atunci cînd el conține 1,6% Cu.

Tabela 2

BILANȚUL METALIC AL DECUPRĂRII CONTINUE RAPORTAT LA 1 t PLUMB BRUT

Materiale introduse:	kg	Pb		Cu		Sb		S	
		kg	%	kg	%	kg	%	kg	%
Pb brut	1 000	951	97	16,0	98,1	25,1	98,5	1,7	17,6
Concentrat plumbos	44,7	31,4	3	0,35	1,9	0,4	1,5	7,98	82,4
Total	1 044,7	982,4	100	16,35	100	25,5	100	9,68	100
Materiale rezultate:									
Pb decuprat	1 006	972	99,0	2,52	15,5	24,7	96,9	—	—
Mată	34,5	8,1	0,8	13,8	84,4	0,76	2,9	7,52	78
Diferență	4,2	2,3	0,2	0,03	0,1	0,04	0,2	2,16	22
Total	1 044,7	982,4	100	16,35	100	25,5	100	9,68	100

La instalațiile cu puteri electrice care nu depășesc 30—40 kVA se pot utiliza cuptoare cu alimentare monofazică, de tipul celor folosite în experimentări, avînd tensiunea de lucru de 30—50 V și intensitatea de 300—800 A. Cu cît puterea cuptorului crește cu atît consumul specific de energie electrică (kWh/t Pb brut) este mai mic, după cum se poate vedea în diagrama din figura 4.

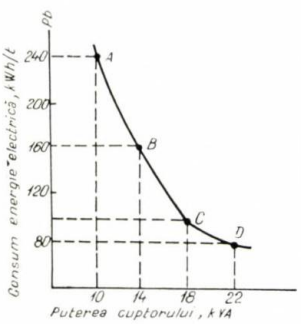


Fig. 4. Dependența consumului de energie electrică de puterea cuptorului:
Încercări pilot: *A* — încărcare 40 kg plumb brut/h. Încercări semiindustriale: *B* — încărcare 2 t plumb brut/zi; *C* — încărcare 4 t plumb brut/zi; *D* — încărcare 6 t plumb brut/zi.

Trebuie reținut faptul că valorile prezentate în diagramă sînt valabile pentru plumb brut cu un conținut de 1—2% Cu. La creșterea conținutului de cupru din plumb, deoarece trebuie să scadă corespunzător încărcarea specifică de plumb (t/m². 24 h), pentru a menține aceeași încărcare în cupru t/m².zi, valoarea absolută a consumului specific de energie electrică va crește în aceeași proporție.

Cuptorul experimental semiindustrial pentru decuprarea continuă a plumbului brut a funcționat peste două luni la capacitatea proiectată de 4 t Pb/zi. Din practică reiese că pentru mărirea capacității s-au modificat dimensiunile interioare ale cuptorului, prin micșorarea grosimii căptușelii, diametrul zonei inferioare devenind 0,5 m, iar al celei superioare 0,7 m. În felul acesta s-a putut mări capacitatea la 6 t Pb/zi numai prin mărirea intensității curentului al 600—700 A. Funcționarea acestui cuptor a arătat că se obțin aceiași indici ca și în cuptorul nemodificat, îmbunătățindu-se indicii de consum: cel de energie electrică a scăzut la circa 80 kWh/t, iar cel de electrozi la 0,55 kg/t Pb.

Concluzii

1. S-a studiat în fază-pilot și semiindustrial procesul tehnologic de decuprare continuă, proces care permite separarea directă a cuprului din plumb într-o mată valorificabilă, înlăturîndu-se deci formarea scoarțelor cuproase și recircularea lor însoțită de mari pierderi de metale.

2. Pentru aceasta s-a utilizat ca agregat cuptorul electric cu rezistență de zgură, care s-a arătat a fi un agregat ușor de condus, care nu necesită instalații de captare a gazelor, deoarece pierderile metalice sînt sub 0,2% chiar fără sistem de desprăfuire a gazelor.

3. S-au stabilit parametrii de funcționare, indicii de consum și calitatea produselor pentru decuprarea plumbului brut cu 1—1,5% Cu, precum și unele elemente necesare dimensionării corecte a cuptorului electric.

4. Gradul de decuprare obținut (0,2—0,25% Cu) a permis utilizarea directă a plumbului pentru turnarea în anozi, în vederea folosirii lor în instalația de rafinare electrolitică, unde s-au comportat normal, fără a prezenta dificultăți.

5. Calculele economice orientative arată că decuprarea continuă în cuptor electric este mai avantajoasă decît decuprarea grobă discontinuă cu prelucrarea ulterioară a scoarțelor cuproase, mai ales cînd se folosește la capacități de producție mari.

Bibliografie

1. Lachernik, M. M. Alegerea schemei raționale de rafinare a plumbului. În: Țvetnîie metali nr. 9, sept. 1956, p. 43—48.
2. Smirnov, M. P. Situația actuală și căile de perfecționare ale rafinării plumbului. În: Țvetnîie metali, nr. 1, ian. 1961, p. 27—35.
3. Malkin, I. Z. și alții. Experimentarea industrială a unei metode noi de decuprare continuă a plumbului brut. În: Țvetnîie metali, nr. 3, mart. 1961, p. 15.
4. Novosiolov, S. S. și Iakușin, M. V. O nouă metodă de prelucrare a plumbului brut. În: Țvetnîie metali, nr. 8, aug. 1958, p. 15—19.
5. Novosiolov, S. S. Rezultatele încercărilor semiindustriale de decuprare continuă în cuptor electric. În: Țvetnîie metali, nr. 5, mai 1962, p. 25—31.
6. Vogel, F. Considerații asupra rafinării plumbului prin electroliză. În: Erzmetall, nr. 12, dec. 1962, p. 656—658.

Cronică

Stadiul actual și perspectivele de dezvoltare a industriei de produse fitofarmaceutice

Între 17 și 18 mai 1963 a avut loc la Combinatul chimic-Borzești o consfătuire tehnico-științifică, organizată de Direcția tehnică din M.I.P.C. cu tema *« Stadiul actual și perspectivele de dezvoltare a industriei de produse fitofarmaceutice »*. Această consfătuire a prilejuit și un schimb de experiență între sectorul chimic și sectorul agricol.

Au participat 51 de delegați din partea M.I.P.C., ICECHIM, IPROCHIM, uzinele producătoare (Combinatul chimic-Borzești, uzinele « 9 Mai », Uzinele chimice-Turda), Consiliul Superior al Agriculturii, Institutul central de cercetări agricole, Institutul de biologie « Traian Săvulescu » al Academiei R.P.R., C.S.P., Comitetul de Stat pentru Tehnica Nouă, M.E.F., Institutul de cercetări forestiere, Chimimport.

Au fost prezentate și dezbătute 10 referate de specialitate.

Referatul introductiv, intitulat *« Dezvoltarea industriei de antidăunători din R.P.R. »*, a fost prezentat de ing. S. Ghips (M.I.P.C.). După o succintă prezentare a dezvoltării producției de produse fitofarmaceutice pe plan mondial și a realizărilor obținute în acest domeniu în țara noastră, referatul a relevat o serie de probleme care concurează la realizarea sortimentului necesar de agenți chimici pentru protecția plantelor: respectarea normelor interne, obținerea unor produse cu selectivitate și specificitate ridicată în acțiunea lor toxică asupra dăunătorilor, precum și cu toxicitate redusă pentru om și animale cu sînge cald, orientarea cercetărilor de condiționare spre obținerea de preparate granulate, pulberi umectabile și aerosoli. Referatul a arătat că este necesară o intensificare a activității Comisiei interdepartamentale pentru omologarea produselor fitofarmaceutice în vederea accelerării introducerii în practica agricolă a produselor noi elaborate în țară (Permidin, Monodon, Fenodon, Sulfocid, Triazodon și Izotriazodon).

În referatul intitulat *« Cercetări în domeniul fabricării substanțelor fitofarmaceutice »*, ing. L. Tincu (ICECHIM) a trecut în revistă produsele noi realizate în cadrul Secției agrochimie-ICECHIM, aflate în faza de pilotare (Aldotox, Triazodon și Izotriazodon, Dieltox, Pinetox, Carbetox, Permidin).

La Combinatul chimic-Făgăraș sînt în curs pregătiri pentru dublarea capacității de producție a instalației industriale pentru fabricarea Dibutox-ului. O preocupare de seamă a cercetărilor efectuate la ICECHIM o constituie realizarea unor forme moderne de aplicare a produselor fitofarmaceutice, și anume: pulberi umectabile cu conținut ridicat de substanță activă, amestecuri complexe de insecticide și amestecuri cu îngrășăminte, utilizarea unor emulgatori indigeni de mare eficacitate pentru concentrate emulsionabile. S-au subliniat rolul important al pilotului complex de antidăunători în experimentarea produselor noi și realizarea cantităților necesare experimentării agricole pe scară lărgită.

Dintre preocupările de perspectivă ale cercetătorilor de la ICECHIM s-au menționat următoarele: elaborarea insecticidelor organo-fosforice cu acțiune siste-

Unele aspecte în producția de antidăunători

După aprecierile făcute recent de unii experți, pierderile anuale de recoltă provocate de dăunători se cifrează pe plan mondial la circa 30 miliarde ruble, ceea ce echivalează cu aproximativ un sfert din producția agricolă anuală mondială. Circa 70% din aceste pierderi sînt provocate de insecte și larvele lor, restul de 30% fiind provocate de microorganisme, rozătoare etc.

Adaptarea biologică inerentă a insectelor și a microorganismelor la insecticidele și fungicidele existente a dus în timp la crearea unor specii rezistente la gama de antidăunători folosiți. Această situație a determinat extinderea masivă a lucrărilor de cercetare, în vederea găsirii unor noi insecticide, fungicide și ierbicide, care să fie mai active decît cele existente și, în același timp, să nu fie toxice față de culturile pe care se aplică, față de animalele cu sînge cald și față de om. Din acest punct de vedere, elaborarea unui nou antidăunător constituie o problemă tot atît de complexă ca și elaborarea unui medicament nou, implicînd un timp de cercetare îndelungat și fiind foarte costisitoare. După unele date statistice recente s-a constatat că pentru un antidăunător nou costul cercetării și al experimentărilor poate atinge pînă la două milioane de ruble, ținînd seama de numărul mare de produse ce trebuie sintetizate și testate și de numărul mic de produse, care, supuse acestor teste, pot să satisfacă condițiile impuse.

Producția de antidăunători ocupă pe plan mondial un loc important în producția industriei chimice, ea depășind 600 mil. ruble anual; 70—80% din această producție reprezintă produse organice, restul de 20—30% reprezentînd produse anorganice. Pe grupe mari de produse, în producția de antidăunători, insecticidele ocupă între 50 și 60%, celelalte grupe, ierbicidele și fungicidele, neocupînd împreună mai mult de 50% din producția mondială de antidăunători.

Dintre insecticide, locul întîi continuă să-l dețină DDT urmat de Paration, Metilparation și Hexaclorciclohexan. Dintre ierbicide, 2,4-D și derivații acestuia ocupă primul loc. În domeniul fungicidelor nu se poate vorbi de produse majore ca în cazul celorlalte categorii de antidăunători; în unele țări un loc important îl ocupă sulfatul de cupru, iar în altele derivații mercurului.

Cercetările ce se efectuează în diferite țări pentru descoperirea unor noi antidăunători mai activi decît cei folosiți pînă acum și în același timp mai puțin toxici pentru culturile respective și pentru consumatorii acestora variază din punctul de vedere al clasei de compuși ce se studiază de la o țară la alta. Astfel, în Japonia cercetările sînt axate pe acizi tiofosforici substituiți și pe derivații clorurați ai hidrocarburilor. În R. F. Germană, cercetările s-au axat pe derivații substituiți ai clorbenzofuranului, dintre care octaclor-hexahidro-metanizobenzofuranul a apărut ca insecticid sub numele de Telodrin, precum și pe derivații disubstituiți 2,3 ai chinoxaleinei. Din această clasă au fost sintetizați și testați peste 300 de derivați pentru obținerea 2,3-dimercaptochinoxaleinei. În S.U.A., cercetările s-au axat pe obținerea unor insecticide de contact, în special pentru muște, care au o acțiune sterilizantă. Dintre acestea este de menționat hexa-l-aziridinilfosfonitrilul. Alți antidăunători recent lansați sînt β-hidroxietilhidrazina, precum și *N*-(3-clor-4-metilfenil)-2-metilpentanamida folosită ca ierbicid.

mică (de tip Rogor), obținerea sărurilor solubile ale DNBF cu acțiune insecticidă și ierbicidă, a esterilor și sărurilor de amină ale acidului 2,4-D, a fungicidelor sistemice.

În referatul prezentat de ing. St. Anastasiu (ICECHIM), intitulat « *Agenți de suprafață pentru elaborarea formelor de aplicare a produselor fitofarmaceutice* », s-au trecut în revistă preocupările actuale ale Secției detergenți și auxiliare din cadrul ICECHIM în cercetarea unor agenți activi de suprafață (emulgatori, agenți de umectare) de mare eficacitate din materii prime indigene, necesare condiționării produselor fitofarmaceutice sub formă de concentrate emulsionabile și pulberi umectabile.

Dr. I. Alexandri (I.C.C.A.) s-a ocupat în referatul său de unele aspecte ale experimentării biologice a produselor fitofarmaceutice realizate în țară, subliniind necesitatea ca aceste produse să fie puse la îndemîna unităților experimentale la timp și în cantități suficiente. În referat s-au menționat ca un fapt pozitiv îmbunătățirea continuă a preparatelor indigene, precum și colaborarea crescîndă dintre sectorul agricol, ICECHIM și uzinele producătoare.

Referatul prezentat de dr. V. Ionescu (IPROCHIM) a indicat unele caracteristici tehnice ale instalației industriale de fabricare a acidului 2,4-D.

În referatul intitulat « *Rezultatele biologice obținute în sectorul silvic cu produsele fitofarmaceutice sintetizate în țară, în comparație cu produsele similare din import* », ing. E. Fraţian (M.E.F.) a relevat rezultatele bune obținute cu produsele indigene Cometox (aerosol) și Detox-25, aplicate din avion, în combaterea unor dăunători ai pădurilor (*Lymantria dispar.*, *Tortrix viridana*, *Melolontha* sp., *Saperda* sp.). În referat se arată că este necesară studierea obținerii unor preparate eficace pe bază de sulf pentru combaterea bolilor criptogamice (fuzarioza, făinare) din sectorul silvic.

Ing. A. Teodorescu (Combinatul chimic-Borzești) a arătat în referatul intitulat « *Realizări la Combinatul chimic-Borzești privind îmbunătățirea calității produselor chimice pentru combaterea dăunătorilor agricoli* » măsurile tehnico-organizatorice inițiate care au dus la îmbunătățirea calității produselor tehnice active și condiționate din fabricația curentă: creșterea concentrației în izomer *p,p'* a detoxanului peste 70%, obținerea HCH cu un conținut de 13% izomer gamma (în loc de 10% prevăzut în proiect), elaborarea unei metode noi de dozare a clorurii etilmercurice în produsul condiționat în vederea îmbunătățirii controlului de calitate al producției, ameliorarea caracteristicilor fizico-chimice ale produselor condiționate (grad de dispersie, omogenitate). De asemenea, s-au relevat unele preocupări, pentru realizarea unor sortimente noi (amestecuri complexe de insecticide cu fungicide), precum și pentru înlocuirea talcului cu ingredienți minerali mai ieftini (argile caolinoase de Dobrogea).

În referatul intitulat « *Fabricarea insecticidelor la Uzinele chimice-Turda* » ing. P. Ionescu a redat preocupările colectivului uzinei pentru realizarea capacității proiectate a instalațiilor de fabricare a hexacloranului și detoxanului pentru micșorarea consumurilor specifice și îmbunătățirea calității produselor.

În referatul prezentat de ing. I. Mohai, (uzinele « 9 Mai ») s-a scos în evidență preocuparea pentru ameliorarea calității produselor fabricate la uzină prin elaborarea unor metode eficace de analiză, intensificarea activității controlului tehnic de calitate în recepționarea materiilor prime și a produselor finite și colaborarea permanentă cu beneficiarul.

Din numeroasele discuții pe marginea referatelor prezentate s-au desprins o serie de concluzii importante, și anume:

— industria chimică a făcut eforturi continue pentru asigurarea unui sortiment de produse fitofarmaceutice (clasice și noi), care au fost livrate agriculturii în cantități necesare pentru acoperirea nevoilor;

— s-au introdus în fabricație curentă și experimentală unele produse noi, ca: Dibutox, Aldotox, Criptodin, care din primul an au arătat o eficacitate bună;

— în urma colaborării directe între C.S.A., Combinatul chimic-Borzești și uzinele « 9 Mai » s-au obținut unele produse de perspectivă imediată, necesare agriculturii, și anume: un ierbicid selectiv pe bază de acid 2,4-D (Combinatul chimic-Borzești) și Duplitox emulsionabil și pulbere (uzinele « 9 Mai »).

— Se remarcă că sortimentele actuale de produse fitofarmaceutice și produse auxiliare pentru condiționare sînt prea reduse, ținînd seama de stadiul actual al numărului lor pe plan mondial și de necesarul agriculturii. Se constată o carență în domeniul insecticidelor organofosforice, a caricidelor specifice, nematocidelor, fungicidelor organice, precum și al emulgatorilor, agenților de umectare, dispersare, atît în ceea ce privește numărul sortimentelor cît și al calității.

— Se constată necesitatea valorificării și denocivizării apelor reziduale, care actualmente creează greutăți în producție.

În planul de măsuri adoptat de consfătuire se preconizează, între altele:

— O mai strînsă colaborare între organele de cercetare ale C.S.A. și M.I.P.C. în vederea precizării sortimentelor de preparate fitofarmaceutice, condițiilor de calitate, urgenței în abordarea problemelor legate de asimilarea produselor noi, precum și găsirea celor mai eficiente metode pentru avizarea acestor produse. În legătură cu acestea se impune reactivarea Comisiei interdepartamentale pentru avizarea produselor fitofarmaceutice.

— La construirea noilor instalații industriale pentru fabricarea produselor fitofarmaceutice, proiectarea trebuie să țină seamă de realizarea de instalații bazate pe procedee de flux continuu, automatizate și elastice, care să poată răspunde în minimum de timp cerințelor agriculturii.

— Se recomandă luarea de măsuri pentru crearea stocurilor de rezervă la beneficiar. În acest sens, C.S.A. va face propuneri la Ministerul de Finanțe pentru obținerea fondurilor necesare.

Participanții la consfătuire au propus organizarea unor consfătuiri similare de două ori pe an, alternativ sub egida M.I.P.C. și C.S.A.

Un nou procedeu de sinteză a vitaminei A

În afară de procedeul de sinteză a vitaminei A elaborat de Hoffman — La Roche, care este singurul procedeu de sinteză industrializat pînă în momentul de față, în Japonia s-a pus la punct un nou procedeu de sinteză, care nu numai că duce la obținerea vitaminei A cu un preț de cost mai scăzut, dar permite și obținerea unui produs mai concentrat. Acest nou procedeu, pentru care nu au fost încă date publicații amănunțite, va constitui un concurent serios pentru actualele instalații de obținere a vitaminei A din materii prime vegetale, datorită prețului de cost. O primă instalație ce va aplica acest procedeu este în curs de construcție și va dispune de o capacitate de producție de două miliarde de unități.

Tendințe în producția mondială de aluminiu

În ultimii șase ani producția mondială de aluminiu și-a menținut un ritm de creștere constant, de circa 0,9% pe an. În anul 1961, față de acest indice mediu de creștere, în țările din vestul Europei, producția de aluminiu a scăzut în medie cu 2,5%, iar în S.U.A. producția din 1961 nu a atins pe cea din 1959, capacitatea de producție a instalațiilor nefiind utilizată decît în proporție de circa 76%. Pe plan mondial producția de aluminiu a crescut însă de la 4 092 000 t în 1959 la 4 576 500 t în anul 1961. Această creștere se datorește, în principal, creșterilor importante de producție realizate de U.R.S.S., R. D. Germană, R. P. Polonă, R. S. Cehoslovacă și R. P Ungară.

Prețul mondial al aluminiului s-a menținut practic constant în ultimii șase ani.

Microorganismele în creșterea animalelor

În U.R.S.S., utilizarea microorganismelor în agricultură crește an de an. În afara îngrășămintelor bacteriene larg răspîndite, în ultimii ani au fost puse la punct numeroase antibiotice pentru stimularea creșterii animalelor, precum și microorganisme producătoare de caroten și alte vitamine menite să mărească productivitatea crescătoriilor de păsări și de animale.

Dintre cele mai noi realizări în acest domeniu trebuie menționată cormogisina, pusă la punct de N. Krasilnikov, membru corespondent al Academiei de Științe a U.R.S.S. Acest nou antibiotic conține în masa de fermentație mai multe vitamine care au o influență pozitivă asupra creșterii animalelor și prezintă și avantajul că nu provoacă o adaptare a organismelor animalelor la antibioticele folosite în scopuri terapeutice.

O altă importantă realizare a colectivului condus de N. Krasilnikov o constituie punerea la punct a unui procedeu de biosinteză pentru obținerea carotenului. Experiențele făcute cu administrare de caroten astfel obținut la animalele care au manifestat carențe mari în vitamină au dovedit deplina eficacitate a produsului obținut prin biosinteză.

În U.R.S.S. s-au efectuat în ultimii ani cercetări extinse pentru realizarea unor produse de biosinteză care să fie utilizate ca supliment în nutriția păsărilor și animalelor, pentru a le accelera procesul de creștere, fără ca la consumarea cărnii acestora de către om să apară vreo influență.

Tendințe în industria oxigenului

Oxigenul industrial a devenit în ultimii ani un auxiliar important al industriei chimice pe plan mondial. După capacitatea instalată se apreciază că în momentul de față se produc anual circa 15 miliarde m^3, cu tendințe de creșteri importante. Astfel, numai în Europa, în anii 1962–1963, capacitatea de producție instalată se apreciază că va crește cu 30–50%, atît datorită dezvoltării industriei chimice cît și datorită introducerii pe scară din ce în ce mai largă a oxigenului în siderurgie.

Procedeul principal de obținere a oxigenului devine evident cel prin lichefierea aerului, oxigenul obținut prin electroliza apei devenind un subprodus atunci cînd apare necesitatea obținerii de hidrogen.

Pentru a reduce la minimum problemele de transport, noile unități se amplasează în cadrul întreprinderilor consumatoare, la capacități de producție determinate de necesarul acestora. Din acest motiv, se realizează instalații noi cu capacități variind de la cîteva sute de metri cubi pe zi, pînă la instalații avînd capacități de 300 000 m^3/zi.

Printre noile utilizări ale oxigenului în afara industriei chimice, sînt de semnalat: utilizarea unui amestec de oxigen și petrol lampant într-un arzător la o viteză a flăcării de peste 1 500 m/s, ducînd la o temperatură de 2 500°C și care este folosit la tăierea în carieră a granitului și a altor roci dure în condiții mult mai avantajoase decît prin mijloacele mecanice folosite pînă acum, precum și introducerea pe scară largă a oxigenului în oțelării, reușindu-se astfel să se mărească pînă la dublu capacitatea convertizoarelor existente.

Un nou procedeu pentru obținerea acetilenei

Recent s-au făcut cercetări privind cracarea hidrocarburilor în prezența hidrogenului supraîncălzit și parțial adus în stare atomică cu ajutorul arcului electric, obținîndu-se rezultate foarte interesante.

În reacție se folosește un exces de circa 15% hidrocarburi, sub formă de vapori, ca, de exemplu, benzină vaporizată. Excesul de hidrocarburi după ieșirea din reactor este recirculat. Produsele finale rezultate prin acest procedeu de cracare sînt: acetilena, etilena, metanul și hidrogenul. Dacă se folosește ca sursă de hidrocarburi benzina, randamentul în acetilenă și etilenă se ridică la 70% din cantitatea de benzină folosită. La un raport de produse de 55 părți acetilenă și 45 părți etilenă, consumul efectiv de energie este de 4,5 kWh/kg de amestec gazos acetilenă – etilenă.

Spre deosebire de alte procedee, în care energia necesară cracării este obținută prin combustia hidrocarburilor sau a hidrogenului cu oxigenul, în noul procedeu menționat gazele destinate cracării nu conțin nici bioxid de carbon, nici oxid de carbon, nici vapori de apă și nici compuși peroxidici. Din acest motiv produsele rezultate din reacție sînt practic lipsite de gudroane și de polimeri. De aceea, prelucrarea ulterioară a gazelor este mult simplificată față de procedeele folosite pînă în prezent.

Colocviu internațional de spectroscopie

Al XI-lea Colocviu internațional de spectroscopie se va ține la Belgrad (R.S.F. Jugoslavia) între 30 septembrie și 4 octombrie 1963. Programul colocviului cuprinde următoarele teme mari:

A. Spectroscopie în general:

1. Teoria spectrelor
2. Spectroscopia plasmei
3. Spectroscopia în astrofizică

B. Analiza spectrochimică

1. Emisie: a) în vizibil; b) în ultraviolet.
2. Absorbție: a) în vizibil; b) în ultraviolet.
3. Infraroșu; Raman.

C. Celelalte metode

1. Undele micrometrice
2. Rezonanța paramagnetică electronică și rezonanța magnetică nucleară
3. Fluorescența de raze X; luminiscență
4. Spectroscopie de masă
5. Spectroscopie gamma
6. Diverse

Progrese în valorificarea acidului clorhidric

Producția mondială de clor a crescut în ultimul deceniu într-un ritm constant de circa 10% pe an. În anul 1959, producția mondială de clor a atins 7,5 mil. t, iar pentru anul 1970 se întrevede ca această producție să atingă 25 mil. t anual.

La nivelul producției de clor a anului 1959, pe plan mondial a rezultat ca subprodus circa un milion tone de acid clorhidric, provenit în principal de la operațiile de clorurare a hidrocarburilor sau a altor compuși organici. Fabricațiile mai importante producătoare de acid clorhidric ca subprodus sînt: fabricația de clorură de vinil pornind de la etilenă, fabricația de insecticide și de solvenți cloruranți.

În afara faptului că evacuarea unei asemenea cantități de acid clorhidric rezidual ridică probleme greu de rezolvat și costisitoare din punct de vedere economic, trebuie remarcată și situația că acest produs reprezintă o sursă valoroasă de clor. Acestea sînt motivele pentru care în ultimii ani s-au propus numeroase procedee de recuperare a clorului din acidul clorhidric rezidual. Toate procedeele propuse se grupează în jurul următoarelor patru metode:

– oxidarea catalitică a acidului clorhidric cu aer sau cu oxigen;

– oxidarea acidului clorhidric cu agenți oxidanți minerali;

– formarea intermediară a unei cloruri metalice din care se extrage apoi clorul, utilizîndu-se în acest scop oxidul de nichel sau de fier;

– electroliza acidului clorhidric.

Acest ultim procedeu a început să fie aplicat industrial în celule De Nora, cu o capacitate de producție de 2 t/zi. El nu poate fi însă generalizat decît în țările în care energia electrică este foarte ieftină.

Procedeul care constă din formarea intermediară a unei cloruri metalice prezintă ca principal inconvenient faptul că la temperatura la care are loc oxidarea clorurii metalice aceasta se volatilizează.

Procedeul de oxidare a acidului clorhidric cu oxigen sau cu aer, care este în fond vechiul procedeu Deacon, întîmpină unele dificultăți datorită temperaturii la care se efectuează reacția, ca volatilizarea catalizatorului, precum și coroziunii importante a instalației. În procedeul Deacon, drept catalizator se folosea clorura cuproasă depusă pe un suport inert.

Toată problema constă în găsirea unui catalizator cu o activitate suficient de mare pentru a obține un grad de conversie cît mai ridicat și o viteză de reacție rațională, catalizator ce trebuie să prezinte în același timp o bună stabilitate termică și în timp. Cercetările efectuate în acest scop au dus la concluzia că la clorura cuproasă un adaos de cloruri de pămînturi rare, ca cele de scandiu, itriu, zirconiu, toriu și uraniu, îmbunătățește comportarea acesteia.

În sfîrșit, procedeul de oxidare cu ajutorul agenților minerali oxidanți prezintă dezavantajul că duce în general la randamente slabe. De exemplu, oxidarea acidului clorhidric cu acid azotic, procedeu ce este aproape abandonat, constă în obținerea clorurii de nitrozil, care trebuie separată de clor și apoi descompusă în clor și bioxid de azot. După o nouă separare a clorului, bioxidul de azot trebuie oxidat pentru a fi transformat în acid azotic. Vitezele de reacție fiind mici, iar produsele foarte corosive, instalația pe ansamblu este complexă și costisitoare.

Recent au fost reluate cercetările cu privire la această cale de oxidare a acidului clorhidric cu acid azotic, reușindu-se să se stabilească parametrii pentru realizarea acestei reacții fără formarea clorurii de nitrozil. Noua reacție decurge strict stoechiometric conform ecuației:

$$2HCl + 2HNO_3 \longrightarrow Cl_2 + 2NO_2 + 2H_2O.$$

Principalele caracteristici ale acestui procedeu sînt următoarele:

— oxidarea se desfăşoară în fază lichidă la temperatură joasă (sub 80°C) şi la presiune atmosferică;

— gradul de conversie este 100%;

— nu este necesară introducerea unui transfer de căldură în operaţia de oxidare;

— viteza de reacţie fiind mare, dimensiunile reactorului sînt reduse;

— singurele produse rezultate din reactor pe la partea superioară a acestuia sînt clorul şi bioxidul de azot;

— cantitatea mică de apă din amestec este uşor eliminată;

— separarea clorului de bioxid de azot este uşoară prin fracţionare, bioxidul de azot putînd fi obţinut sub formă lichidă;

— clorul obţinut este lipsit de oxigen şi are o puritate de minimum 99,9%;

— amestecul oxidant (acid azotic şi acid sulfuric) diluat cu apa formată în cursul oxidării este evacuat pe la partea inferioară a reactorului. Acest amestec este total lipsit de ioni de clor şi poate fi reciclat după o reconcentrare în cursul căreia se introduce bioxidul de azot recuperat.

Cercetările făcute pentru stabilirea condiţiilor de lucru au dus la constatarea că, în ceea ce priveşte amestecul oxidant, singura problemă importantă este cantitatea de apă introdusă în reactor. Această apă poate proveni de la unul dintre cei doi acizi sau chiar de la acidul clorhidric supus oxidării. În cazul în care se lucrează cu acid clorhidric anhidru, concentrarea acidului sulfuric recuperat este uşoară, obţinîndu-se un acid de 80%, apt pentru refolosire. Cînd se lucrează însă cu o soluţie de acid clorhidric, operaţia de oxidare este mai grea, în sensul că trebuie folosit un acid sulfuric mai concentrat, aşa fel ca concentraţia de apă în amestec să rămînă aceeaşi.

În ceea ce priveşte fracţionarea amestecului de clor şi bioxid de azot, aceasta poate avea loc fie la presiunea atmosferică, fie la 5,5 ata, alegerea uneia dintre cele două variante făcîndu-se în funcţie de preţul unui kilowatt-oră. Totuşi, trebuie menţionat că fracţionarea sub presiune apare de preferat, întrucît absorbţia ulterioară a bioxidului de azot în acid azotic trebuie făcută sub presiune.

Parametrii menţionaţi au fost stabiliţi într-o instalaţie de laborator cu o capacitate de producţie de 70 g clor/h.

Pe baza acesteia s-a realizat o instalaţie-pilot cu o capacitate de producţie de 1 t clor/zi. Reactorul acestei instalaţii, de o construcţie simplă, este o coloană cilindrică confecţionată din oţel emailat. Pe baza datelor obţinute în instalaţia-pilot s-a făcut un calcul tehnico-economic pentru o instalaţie cu o capacitate de producţie de 10 000 t clor/an, considerîndu-se că acidul clorhidric rezidual este disponibil în stare anhidră.

Din estimările făcute rezultă că investiţia pentru o asemenea instalaţie este de circa un milion de ruble, din care instalaţia de oxidare ar reveni la circa 210 000 ruble, cea de separare a clorului de bioxid de azot la circa 130 000 ruble, restul investiţiei revenind instalaţiilor de separare a acizilor azotic şi sulfuric şi de concentrare a celor doi acizi. Tona de clor, conform acestor estimări, revine la aproximativ 45 ruble.

LABORATOR

Contribuţii la dozarea polarografică a bismutului din plumb în mediu de complexon III

Raluca Ripan şi Gh. Pop

Pentru determinarea polarografică a bismutului în prezenţa plumbului de obicei se procedează la separarea plumbului sub formă de sulfat de plumb şi se polarografiază bismutul rămas în soluţie în mediu de citrat la $pH = 6$ [1]. Datorită coprecipitării unei mari cantităţi de bismut, metoda este însoţită de erori,

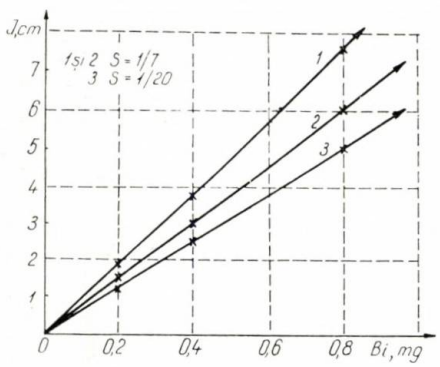


Fig. 1. Curbe de etalonare:
1 — curba de etalonare pentru bismut în mediu de complexon III; *2* — curba de etalonare a bismutului după separarea plumbului sub formă de sulfat de plumb; *3* — curba de etalonare pentru cupru. Diferenţa de înălţime între curba *1* şi curba *2* reprezintă cantitatea de bismut coprecipitat pe sulfatul de plumb.

ajungînd de la —17 pînă la —23% (fig. 1). În acest caz, pentru calcularea cantităţii de bismut este necesară metoda adaosului, frecvent utilizată în polarografie, care înlătură în mare parte eroarea datorită coprecipitării bismutului de către sulfatul de plumb. Metoda adaosului are însă dezavantajul că este legată de cîntărirea a două probe pentru fiecare determinare, mărind la dublu timpul de lucru.

Toate aceste neajunsuri ne-au determinat să încercăm o metodă mai comodă şi mai rapidă de dozare polarografică a bismutului în prezenţa plumbului. Acest lucru este posibil utilizînd complexonul III, datorită complecşilor foarte stabili pe care îi formează cu plumbul [2, 3, 4].

Principiul metodei

Metoda se bazează pe deplasarea potenţialului de semitreaptă a plumbului către valori negative [2], datorită complexului foarte stabil pe care-l formează plumbul cu complexonul III. Acest fapt permite determinarea cantităţilor mici de bismut în plumb, fără ca plumbul să deranjeze. În mersul analizei în prima fază se dizolvă proba în acid azotic 1:3. În faza a doua se pregăteşte mediul de polarografiere constînd din 0,3*M* complexon III, 0,5 *M* citrat de sodiu sau potasiu şi 0,5*M* carbonat de sodiu (sau potasiu). În a treia fază se polarografiază de la —0,3 la —1,2 V, la o tensiune de 2 V şi se efectuează calculul după metoda rapoartelor sau curba de etalonare.

Modul de lucru

Se cîntăresc circa 2 g probă şi se dizolvă într-un balon cotat de 25 ml în 10 ml acid azotic 1:3. După răcire se completează cu apă la semn. Într-un alt balon cotat de 25 ml se introduc 5 ml soluţie din balonul iniţial de 25 ml, 8 ml complexon III

coluţie saturată, 5 ml citrat de sodiu 2*M*. Se neutralizează cu amoniac în prezenţă de roşu fenol (galben-roşu), se adaugă 3 ml carbonat de sodiu 3*M* şi 1 ml acid ascorbic 10% proaspăt preparat (pentru înlăturarea oxigenului). După completare

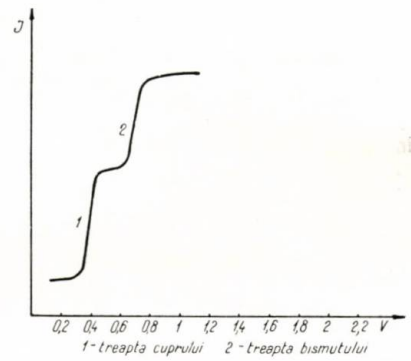


Fig. 2.

la semn se polarografiază de la −0,3 la −1,2 V faţă de electrodul de calomel, la o tensiune de 2 V. Pe curbă apare la aproximativ −0,4 V treapta cuprului şi la −0,74 V treapta bismutului (fig. 2). Deci, cuprul se poate determina concomitent cu bismutul. Se calculează concentraţia în Bi după curba de etalonare sau metoda rapoartelor.

Metoda se aplică la dozarea bismutului şi cuprului în plumb de la o concentraţie de 0,025% bismut şi 0,01% cupru. Eroarea

Tabela 1

CONŢINUTUL PROCENTUAL DE BISMUT ÎN PLUMB

% Bi Metoda complexometrică *a*	% Bi Metoda polarografică prin separarea Pb *b*	% Bi Metoda polarografică propusă *c*	*E* % Bi între *a* şi *c*	*E* % Bi între *b* şi *c*
0,0624	0,0611	0,0609	−0,0015	−0,0002
0,0936	0,0917	0,0912	−0,0024	−0,0005
0,156	0,154	0,153	−0,003	−0,001

de lucru este de ±2,5%. Rezultatele comparative dintre metoda complexometrică de determinare a bismutului după separarea lui cu cupferonă [5], metoda polarografică după separarea plumbului sub formă de sulfat de plumb, utilizînd metoda adaosului pentru calcul, şi metoda propusă se găsesc în tabela 1.

Institutul de chimie al Academiei R.P.R. — Filiala Cluj

Biibliografie

1. Zotta, M. În: Gaz. chim. ital., **78,** 1948, p. 143.
2. Souchay, P., Faucheere, J. În: Anal. chim. Acta, **3,** 1949, p. 252.
3. Souchay, P. M., Grayzon, M. În: Bull. soc. chim. France, **19** (5), 1952, p. 34.
4. Faucherre, J., Souchay, P. M. În: Bull. soc. chim. France, **16,** 1949, p. 722.
5. Ripan, R., Pascu, N. şi Todoruţ, I. În: Studii şi cercetări de chimie (Cluj) (sub tipar).

Determinarea spectrală a impurităţilor din aliajele din zinc pur

Edith Dobrescu şi T. Ionescu

La noi în ţară există tendinţa din ce în ce mai accentuată de a se introduce în producţia de serie metode de analiză spectrală pentru controlul fabricaţiei şi al produselor finite. Ţinînd seamă de faptul că, în anumite faze de fabricare, nu este absolut necesară determinarea strict cantitativă a impurităţilor, ci o metodă semicantitativă poate să satisfacă cerinţele de urmărire a producţiei, s-a pus la punct o metodă de determinare spectrală a impurităţilor din aliajul din zinc pur. Acest aliaj din zinc pur se fabrică în două variante, Z_1 şi Z_2, fiind constituite din: zinc, aluminiu, cupru şi magneziu ca elemente de bază şi impurităţile staniu, cadmiu, plumb şi fier, în limitele date în tabela 1.

Condiţiile de lucru pentru aliajele din zinc pur

1. Spectrograf — I.S.P. 28
2. Iluminare — sistem de trei lentile cu imagine intermediară
3. Diafragmă intermediară — circulară
4. Lăţimea fantei — 0,007 mm
5. Transmisie — 100% (fără atenuator)
6. Electrozi — grafit cu diametrul de 8 mm; contraelectrod con cu unghi de 35°, electrod purtător cupă, adîncimea de 3 mm
7. Sursă de excitare — generator de arc în curent alternativ P.S. 39. Modificat $I = 6-7$ A. Self. Aux.
8. Distanţă analitică — distanţa proiecţiei electrozilor 7 mm
9. Timp de expunere Fe — 10 s
10. Timp de expunere probă — 180 s
11. Placă spectrală — Agfa Blau ultrahart sau Agfa Spectral Platten Ultraviolette 9/24 cm
12. Spectroproiector — D.S.P. 1.

Modul de lucru

a) *Pregătirea probelor.* Probele se aduc sub formă de şpan fin, din care se cîntăresc două probe de cîte 40 mg. Pentru spectrografiere se utilizează grafit pur spectral calitatea T1, din care se confecţionează un electrod purtător al probei, avînd o cupă de 3 mm adîncime şi un contraelectrod ascuţit sub formă de con cu un unghi de 35° (fig. 1).

b) *Efectuarea spectrogramei.* Pe fanta spectrografului se montează diafragma Hartman în trepte, prin care se obţin — simultan pe treptele 2, 5, 8 — trei spectre de fier, întrecare se intercalează, pe restul de trepte (3, 4, 6, 7), probele de aliaj din zinc pur în dublu.

Se montează electrozii în stativ tip IIIT9 (prevăzut cu cameră de ardere), reglînd cu ajutorul imaginii optice formate pe ecranul alb al diafragmei tip revolver de pe lentila intermediară imaginea care se obţine cu ajutorul dispozitivului de iluminare pentru

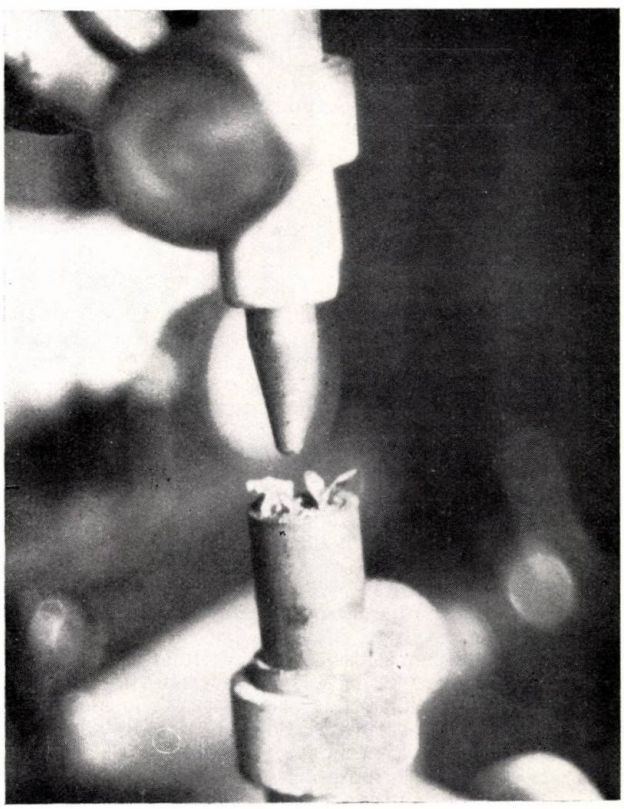


Fig. 1.

Tabela 1

Simbolul aliajului	Compoziția chimică				Impurități				Total impurități
	Al	Cu	Mg	Zn	Pb și Cd	Sn	Mg	Fe	
Z_1	3,5–4,5	0–0,6	0,02–0,05	rest	0,011	0,001	–	0,075	0,15
Z_2	3,5–4,3	0,6–1	0,02–0,05	rest	0,011	0,001	–	0,075	0,15

reglaj. După aceea se aduce proba pe un pat de pulbere de grafit spectral în cupa electrodului purtător și se acoperă, de asemenea, cu un strat de grafit, pentru a se evita aruncarea probei la aprinderea aerului. Timpul de expunere este de trei minute.

c) *Revelarea spectrogramei.* Plăcile spectrale s-au developat în următoarele condiții:

— *Revelator* Agfa nr. 1
Metol (Metatyl) 5 g.
Sulfit de sodiu anhidru 40 g.
Hidrochinonă 6 g.
Carbonat de potasiu 40 g.
Bromură de potasiu 2 g.
Apă distilată 1 000 ml.

— *Fixator*
Tiosulfat de sodiu 250 g.
Metabisulfit de potasiu 30 g.
Apă distilată 1 000 ml

Revelatorul se poate utiliza la cinci plăci spectrale, iar fixatorul la 10 plăci spectrale. Timpul de lucru este următorul:

timp de revelare	3 min la 20°C;
spălare intermediară în apă	30 s;
fixare	10 min la 18–20°C;
spălare finală în apă curgătoare	20 min.

După spălare, placa se usucă într-un dulap de uscare ferit de praf.

Principiul metodei de interpretare a rezultatelor

În atlasele de linii spectrale se obișnuiește să se caracterizeze fiecare linie spectrală cu un indice scris sus, care reprezintă ordinul de sensibilitate în funcție de concentrație, liniile cele mai sensibile fiind notate cu indicii 10, 9, 8 (care, de altfel,

Tabela 2

Intensitatea liniei, μ	Concentrația, %
1– 2	100–10
3– 4	10– 1
5– 6	1– 0,1
7– 8	0,1– 0,01
9–10	0,01– 0,001
>10	< 0,001

coincid cu așa-numitele linii « ultime » ale elementelor). Aceste linii dispar ultimele cînd elementele descresc în concentrație pînă la ultima limită de decelare. Liniile notate cu indici mai mici în valoare, respectiv 7, 6, 5...1, corespund unor concentrații mai mari, liniile de ordinul 1 caracterizînd un element de bază al aliajului.

A. K. Rusanov a stabilit că, în condiții de lucru standard, se poate lua în considerare tabela dată de el, în care aceste ordine de sensibilitate sînt legate de limitele de concentrație a elementului căutat, după cum se poate constata din tabela 2, luată din atlasul de linii spectrale Rusanov.

Prin experimentare s-a găsit că nu este obligatoriu să se respecte condițiile indicate de Rusanov, ci se pot determina condiții-standard proprii, pe diferitele aliaje, cu ajutorul probelor-etalon analizate chimic.

În modul acesta, metoda prevăzută de Rusanov pentru minereuri sub formă de pulberi a fost extinsă la aliaje sub formă de șpan. La citirea spectrogramelor se ia în considerare linia cu ordinul de sensibilitate cel mai mic ce apare în spectru, care va da limita de concentrație.

În cazul nostru, pentru determinarea impurităților din aliajul din zinc pur nu apar decît linii cu ordine mari de sensibilitate, adică chiar liniile ultime.

La aceste linii se mai ține seamă și de intensitatea liniilor analitice, făcîndu-se o fotometrare vizuală în comparație cu aceleași linii din etaloane.

După stabilirea definitivă a condițiilor de lucru convenabile, etaloanele sînt impresionate pe o singură placă spectrală, care ulterior va servi pentru reamintirea intensităților și aspectului liniilor spectrale.

Se adoptă un sistem convențional de adnotare a intensităților liniilor spectrale prin puncte sau prin semnul plus, caracterizînd diversele grade de intensitate între o linie slabă și una puternică. Un exemplu al sistemului de adnotare prin puncte este redat în tabela 3, în care se redau rezultatele obținute la cinci probe.

Tabela 3

Linii analitice		Notația intensității pentru proba nr.				
		311	455	410	381	361
Cd^6	2265,0		..	.	.	.
Cd^{10}	2288,0	...	...	...	...	..
Sn^{10}	2839,98	—	—	—	—	—
Sn^{10}	2863,32	—	—	—	—	—
Sn^{10}	3009,14	—	—	—	—	—
Sn^{10}	3034,12	—	—	—	—	—
Sn^{10}	3175,01	—	—	—	—	—
Pb^7	2614,17	...	..	...	..	.
Pb^6	2663,16	..	.	..	.	.
Pb^8	2833,06	....	...	....	...	..
Fe^8	2343,0	.	.	.	.	.
Fe^9	2382,0	.	.	.	..	.
Fe^9	2404,9	.	.	.	.	.
Fe^9	3020,5 } 3020,6 }	...	..	.	...	.

Legenda adnotărilor
Linie foarte intensă ....
Linie intensă ...
Linie slabă ..
Linie foarte slabă .

Pe baza adnotărilor prin puncte a intensității liniilor spectrale caracteristice se pot indica limitele de concentrație a elementelor prezente în probele considerate, rezultatele fiind date în tabela 4.

Tabela 4

APRECIERILE SEMICANTITATIVE ALE CONCENTRAȚIILOR

Elementul	Proba nr.				
	311	455	410	381	361
Cd	0,1–0,01	0,1–0,01	0,1–0,01	0,1–0,01	0,1–0,01
Fe	0,01	0,01–0,001	~0,001	0,01–0,001	~0,001
Sn	—	—	—	—	—
Pb	0,1–0,01	~0,01	0,1–0,01	~0,01	~0,001

Concluzii

Metoda semicantitativă de dozare a impurităților din aliajele din zinc pur, bazată pe aprecierea intensității liniilor spectrale de un anumit ordin de sensibilitate, satisface pe deplin necesitățile analizei în producția de serie.

Față de metodele de dozare chimică a diferitelor elemente, metoda de față are avantajul de a fi mai rapidă și de a permite decelarea impurităților (Cd, Sn etc.), care nu se pot doza pe cale chimică, fiind sub limita sensibilității analizei chimice.

Bibliografie

1. Kalinin, S. K. Atlas spektralnih linii. Metalurghizdat, Moscova, 1951.
2. Rusanov, A. K. și Iliasova, N. V. Atlas plamenih, dugovih i iskrovih spektrov elementov. Gosgheoltehizdat, Moscova, 1958.
3. Scheller, H. Einführung in die angewandte spektrochemische Analyse. VEB Verlag Technik, Berlin, 1958.
4. Rusanov, A. K. Spektralnii analiz rud i mineralov. Gosgheolizdat, Moscova – Leningrad, 1948.
5. Prokofiev, V. K. Fotograficeskie metodikalicestvennovo spektralnovo analiza metalov i splavov. Gosudarstvennoe izdatelstvo tehniko-teoreticeskoi literaturî, Moscova – Leningrad, 1951. (Metode fotografice de analiză spectrală cantitativă a metalelor și aliajelor. Traducere I.D.T., București, 1955).
6. Kudelia, E. S. Spektralnii analiz metalov i splavov. Gostehizdat, Kiev, 1961.

Analiza spectrală a oțelurilor slab aliate

C. Ungureanu * și E. Fodor **

În laboratoarele din uzinele mari, unde se cer lucrări în serie, metoda de analiză spectrală a oțelurilor slab aliate tinde să ia locul celei chimice [1]—[6], datorită faptului că metoda spectrală prezintă o serie de avantaje binecunoscute.

Autorii au elaborat o metodă pentru dozarea pe cale spectrală a elementelor de adaos Ni, Cr, Mn și Si, din oțelurile slab aliate, urmărind o cît mai bună adaptare a ei la specificul produselor analizate — bare de diferite diametre.

Aparatura utilizată

S-a lucrat cu completul Zeiss, care cuprinde spectrograful Q 24, generatorul de scîntei HFO-1, stativul pentru scînteie FS-5, microfotometrul Zeiss II, spectroproiectorul SP-2 și completul compus din spectrograful ISP-22 cu optică din cuarț, generatorul IG-3, stativul universal PS-162, microfotometrul MF-2 și spectroproiectorul PS-18.

La completul spectrografului ISP-22 s-au făcut unele completări. Stativului universal PS-162 i s-a montat un sistem optic, pentru proiectarea electrozilor în planul diafragmei condensorului cu $f = 160$ mm. În acest mod se obține o reglare mult mai bună a electrozilor, în raport cu axa optică a sistemului de iluminare. De asemenea, s-a montat o placă de protecție contra razelor ultraviolete, cu un dispozitiv de securitate împotriva tensiunilor înalte. Pentru fanta spectrografului s-a construit o diafragmă cu două canale, fiecare avînd înălțimea de 0,8 mm. Canalele sînt așezate în așa fel încît prin deplasarea diafragmei în fața fantei se pot fotografia concomitent două spectre ale unei probe, pentru o rotație a tamburului casetei. La microfotometrul MF-2 s-a mărit intensitatea luminoasă, pentru a se putea citi înnegririle liniilor spectrale din spectrele obținute cu noua diafragmă.

Metoda de lucru

Confecționarea electrozilor. Etaloanele și probele au fost prelucrate după forma și dimensiunile arătate în figura 1 (*a* și *b*). Utilizînd epruvete sub formă de cilindru (fig. 1, *b*), se reduce la minimum prelucrarea lor înainte de expunere. Ca etaloane pentru analiză s-au ales probe la care s-au făcut 2—3 determinări chimice și care au fost verificate după curba de etalonare spectrală.

Prelucrarea suprafeței pentru analiză a epruvetelor s-a făcut prin polizare cu piatră de granulație fină și curățare pe un disc de pîslă sau postav. Rezultatele obținute cu epruvetele, a căror suprafață pentru analiză a fost prelucrată după cum s-a menționat, au coincis, în limita fluctuațiilor experimentale, cu cele obținute în urma prelucrării la strung.

La analize s-au folosit contraelectrozi din cărbune, cu diametrul de 5 mm, prelucrați după modelele din figurile 1, *c* și 1, *d*. Această alegere s-a făcut în urma unor serii de încercări cu electrozi de diferite forme. Făcînd o comparație între electrozii de cărbune și cei de cupru, prelucrați după modelul prezentat în figura 1, *c*, s-a observat că descărcarea este mai stabilă în cazul electrozilor de cărbune. Întrucît este necesară o reproducere identică a contraelectrozilor în timpul analizei, s-au construit freze speciale pentru prelucrarea lor.

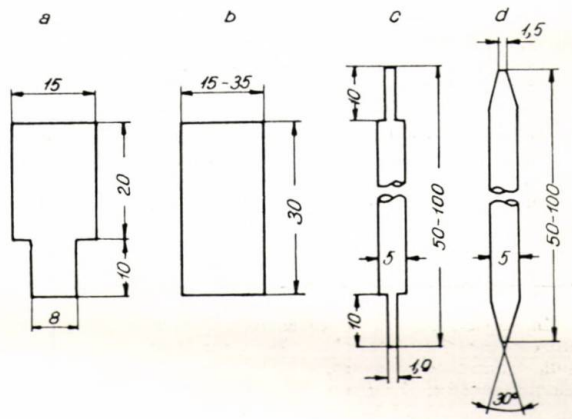


Fig. 1:

a — epruvetă sub formă de cilindru cu o prelungire pentru prindere în clema stativului de scînteie (etaloane și probe); *b* — epruvetă sub formă de cilindru; *c*, *d* — contraelectrozi din bare de cărbune cilindrice, cu capetele prelucrate sub formă de cilindru și trunchi de con.

Condițiile electrice. În funcție de completul folosit s-au ales următoarele condiții pentru excitare:

Generatorul	HFO-1	HFO-1	IG-3
Regimul de lucru	Asincron	Sincron	Slojnaia shema
Tensiunea de alimentare	~ 220 V	~ 220 V	~ 220 V
Curentul în primarul transformatorului	—	—	2,3 A
Treapta de tensiune înaltă	4 (12kV)	1 (8kV)	—
Capacitatea	6 nF	6 nF	10 nF
Inducția	0,0 mH	0,0 mH	0,0 mH
Distanța la spațiul disruptiv auxiliar	—	—	3 mm
Distanța spațiului de analiză	2 mm	2 mm	2 mm
Timpul de prescînteiere	60 s	60 s	60 s
Timpul de expunere	30 s	30 s	30 s

Timpul de prescînteiere a fost determinat pentru două probe cu diametrul de 15 și 25 mm (fig. 2), folosind curba

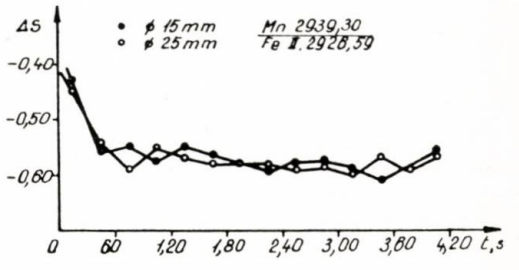


Fig. 2:

Curba $\Delta S = f(t)$, pentru stabilirea timpului de prescînteiere la două epruvete cu $\varnothing = 15$ și 25 mm.

* Institutul de fizică atomică, Secția Cluj.
** « Industria sîrmei »-Cîmpia Turzii, Laboratorul central.

dată prin relaţia $\Delta S = f(t)$, în care ΔS este diferenţa dintre înnegrirea liniei elementului de dozat şi înnegrirea liniei fierului, iar t este timpul în secunde.

Parametrii optici. Atît la spectrograful Q 24 cît şi la ISP-22 s-a folosit sistemul de iluminare compus din trei lentile, cu imagine intermediară. Lentilele au fost aşezate la distanţele corespunzătoare domeniului spectral de aproximativ 2 500 Å. De asemenea s-au fixat următorii parametri:

Spectrograful	Q 24	ISP-22
Lăţimea fantei	0,007 mm	0,010 mm
Diafragma camerei	1/11	—
Diafragma intermediară	15 mm	15 mm
Diafragma din faţa fantei	S 10 treapta 1	O treaptă asemănătoare

Spectrele probelor au fost fotografiate fără atenuator în trepte.

Tabela 1
NICHEL

λ în Å pentru perechile de linii analitice	Domeniul de concentraţii, %	Liniile elementelor care pot jena	Perechile de linii folosite de autori
Ni I 3461,65; Fe I 3465,86	0,6—3,95	Ti 3461,50; Co I 3465,80	2
Ni I 3414,77; Fe I 3465,86	0,12—14,0	Co I 3414,74; Co I 3465,80	—
Ni I 3414,77; Fe I 3413,14	0,1—4,5	Co I 3414,74	1
Ni I 3414,77; Fe I 3407,46	0,5—3,0	Co I 3414,74	—
Ni I 3414,77; Fe I 3399,33	0,75—3,25	Co I 3414,74; V 3400,4	—
Ni I 3012,00; Fe I 3009,57	—	—	—
Ni II 2416,14; Fe II 2415,06	1,2—3,3	—	—
Ni II 2316,04; Fe II 2327,39	—	—	—

Tabela 2
CROM

λ în Å pentru perechile de linii analitice	Domeniul de concentraţii, %	Liniile elementelor care pot jena	Perechile de linii folosite de autori
Cr II 2862,57; Fe II 2883,70	0,5—1,5	Fe I 2862,50	—
Cr II 2822,37; Fe I 2823,27	0,05—3,0	Cr II 2822,01; Fe II 2822,6	—
Cr II 2766,54; Fe II 2761,81	0,2—1,5	V II 2766,45	
		Cu I 2766,37	1
Cr II 2677,16; Fe I 2689,21	0,05—2,8	Cu II 2689,30	2
Cr II 2677,16; Fe II 2684,75	0,05—1,4	Ni II 2684,41	—

Tabela 3
MANGAN

λ în Å pentru perechile de linii analitice	Domeniul de concentraţii, %	Liniile elementelor care pot jena	Perechile de linii folosite de autori
Mn 2939,30; Fe I, II 2984,83	0,2—2,0	Cr 2939,4; Fe II 2939,5	—
Mn 2939,30; Fe II 2926,59	0,2—1,5	Cr 2939,4; Fe II 2939,5	2
Mn 2939,30; Fe II 2944,40	0,1—1,5	Cr 2939,4; Fe II 2939,5	
		V II 2944,5	—
Mn 2939,30; Fe I 2936,90	0,1—1,5	Cr 2939,4; Fe II 2939,5	—
Mn 2933,06; Fe II 2926,59	0,3—3,0	—	—
Mn 2933,06; Fe I 2936,90	0,2—1,5	—	1
Mn II 2576,10; Fe II 2577,92	0,24—8,80	—	3

Tabela 4
SILICIU

λ în Å pentru perechile de linii analitice	Domeniul de concentraţii, %	Liniile elementelor care pot jena	Perechile de linii folosite de autori
Si I 2881,58; Fe II 2880,76	0,2 —2,0	Cr 2881,93; V 2880,8; Fe II 2880,83	—
Si I 2881,58; Fe I 2874,17	0,1 —0,6	Cr 2881,93; Cr II 2873,82	2
Si I 2881,58; Fe I 2823,28	0,4 —1,5	Cr 2881,93	—
Si I 2881,58; Fe I 2772,11	0,24—1,5	Cr 2881,93	—
Si I 2516,12; Fe I 2518,10	0,1 —1,5	V 2516,11	1
Si I 2516,12; Fe II 2511,76	0,1 —1,5	V 2516,11; C II 2511,71	3
Si I 2516,12; Fe I 2510,83	0,1 —1,5	V 2516,11; Ni II 2510,87	—
Si I 2516,12; Fe II 2509,12	0,5 —2,0	V 2516,11; C II 2509,11	—

Prelucrarea plăcilor fotografice. S-au folosit plăci spectrale «Agfa» de tipul « Blau extrahart » şi « Ultraviolette » cu dimensiunile 9×24 cm. Developarea, fixarea şi spălarea s-au făcut după reţetele folosite în analizele cantitative [1, 6]. Lucrînd cu plăci spectrale, care au avut diferite date de fabricaţie, s-a obţinut o reproductibilitate bună numai cu materialul fotografic care a avut o vechime de cel mult doi ani.

Alegerea perechilor de linii analitice. Pentru analiza cantitativă a Ni, Cr, Mn şi Si din oţelurile slab aliate, folosind aparatura menţionată, se utilizează perechile de linii analitice date în tabelele 1, 2, 3 şi 4. Ca etalon intern se iau liniile fierului. Alegerea celei mai potrivite perechi de linii spectrale pentru analiză se face în urma unor încercări experimentale [1, 6]. S-au utilizat perechile de linii notate cu numerele 1, 2, 3 (tabelele 1, 2, 3, 4, ultima coloană), în ordinea reproductibilităţii rezultatelor obţinute.

Construirea curbelor de etalonare. Pentru construirea curbelor de etalonare s-a folosit metoda celor trei etaloane [1, 2]. S-au ales 4—6 etaloane, care au acoperit următoarele domenii de concentraţie:

Ni, în limitele 1,00—4,50%;
Cr, în limitele 0,40—1,60%;
Mn, în limitele 0,25—1,20%;
Si, în limitele 0,10—1,70%.

Curbele de etalonare au fost reprezentate folosind relaţia $\overline{\Delta S} = f(\log C)$ [1, 3], în care C este concentraţia elementului de dozat, iar $\overline{\Delta S}$ este valoarea medie a diferenţei de înnegrire. Mărimea $\overline{\Delta S}$ se calculează în modul următor: se află diferenţa de înnegrire (ΔS) dintre linia spectrală a elementului de analizat şi linia fierului, la fiecare din cele două spectre fotografiate pentru o probă, notîndu-se cu ΔS_1, respectiv ΔS_2. Se face apoi valoarea medie $\overline{\Delta S} = (\Delta S_1 + \Delta S_2)/2$.

În general, curbele de etalonare au forma unor linii drepte în tot domeniul de concentraţie (fig. 3, 4, 5). În cazurile în care ne situăm atît în domeniul expunerilor normale cît şi în cel al subexpunerilor pe curba caracteristică a plăcii fotografice, curba de etalonare este compusă din două segmente de dreaptă, care se întretaie la o anumită concentraţie (fig. 6) [5].

Rezultatele obţinute

Curba de etalonare obţinută pentru unul dintre elementele Ni, Cr, Mn şi Si (fig. 3, 4, 5, 6) se poate utiliza la dozarea elementului respectiv din oţelurile date în tabela 5. În aceste oţeluri, conţinutul în Cu, P şi S variază, respectiv, în jurul valorilor de 0,1%; 0,02%; 0,01%. S-au folosit 14 etaloane la trasarea curbelor, numai pentru lămurirea celor expuse; în restul măsurătorilor s-au utilizat 4—6 etaloane, şi curbele de etalonare au avut aceeaşi formă ca în figurile 3, 4, 5 şi 6.

În literatura de specialitate [1, 2, 5] există indicaţii asupra posibilităţii analizei spectrale a probelor (epruvetelor) care au aceeaşi formă, dar volum şi suprafaţă pentru analiză diferite. Se cere ca volumul epruvetelor să fie mai mare de 1 cm³, iar suprafaţa pentru analiză mai mare de 1 cm². Pentru verificarea acestor date s-au confecţionat din cinci bare, cu concentraţii diferite pentru elementele Ni, Cr, Mn şi Si, epruvete cu Ø=15; 20; 25 şi 30 mm (fig. 1, *b*). Dreptele de etalonare obţinute cu cele patru serii de epruvete s-au suprapus în limita erorilor experimentale. De asemenea, s-au efectuat analize treptate la două epruvete cu Ø=20 şi 25 mm,

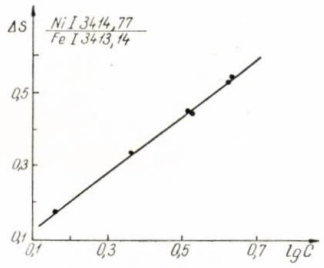


Fig. 3. Curba de etalonare pentru nichel.

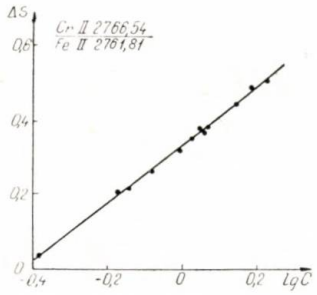


Fig. 4. Curba de etalonare pentru crom.

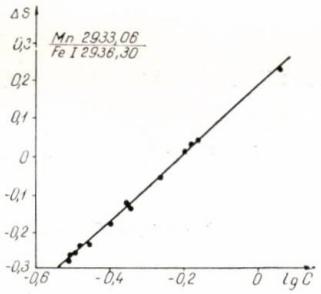


Fig. 5. Curba de etalonare pentru mangan.

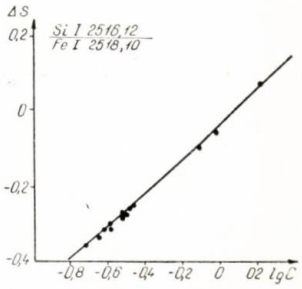


Fig. 6. Curba de etalonare pentru siliciu.

Tabela 5

Sortul de oţel	Concentraţiile elementelor analizate				Concentraţiile elementelor neanalizate			
	Ni	Cr	Mn	Se	C	Mo	V	W
35 CN 15	1,45	0,41	0,64	0,26	0,35	—	—	—
13 CN 25	2,30	0,72	0,45	0,22	0,14	—	—	—
13 CN 35	3,30	0,83	0,40	0,24	0,11	—	—	—
13 CN 35	3,32	0,98	0,35	0,12	0,14	—	—	0,25
13 CN 45	4,28	0,78	0,33	0,29	0,14	—	—	—
15 C 07	—	0,67	0,40	0,31	0,15	—	—	—
OSC 8	—	0,04	0,32	0,32	0,82	—	—	—
25 MoC 11	—	1,14	0,67	0,26	0,28	0,26	—	—
33 MoC 11	—	1,17	0,19	0,53	0,36	0,20	—	—
41 MoC 17	—	1,68	0,53	0,31	0,43	0,43	0,16	—
40 MC 11	0,16	1,10	1,14	0,75	0,36	—	—	—
55 CMA	—	—	0,44	0,92	0,54	0,50	—	—
Arc 1	—	1,05	0,68	1,63	0,55	—	—	—
Rul 3	—	1,53	0,29	0,26	1,03	—	—	—

Tabela 6

Proba	Elementul	Concentraţia găsită chimic, %	Concentraţia găsită spectral, %	Eroarea medie pătratică absolută a metodei spectrale	Eroarea medie pătratică relativă a metodei spectrale, %
13 CN 25	Ni	2,30	2,32	0,03	1,3
	Cr	0,72	0,71	0,014	2,0
	Mn	0,45	0,44	0,007	1,6
	Si	0,22	0,22	0,0094	4,3
40 MC 11	Ni	—	—	—	—
	Cr	1,10	1,09	0,014	1,2
	Mn	1,14	1,15	0,017	1,5
	Si	0,72	0,72	0,02	2,8

realizîndu-se descărcarea la centru şi la 7 mm de marginea dinspre fanta spectrografului. În cele două cazuri rezultatele au fost identice, de unde rezultă că nu este necesară o centrare foarte precisă a descărcării pe suprafaţa epruvetei, de-a lungul axei optice a sistemului de iluminare a spectrografului, pentru diametrele utilizate de noi.

Pentru a determina precizia şi reproductibilitatea metodei, s-a efectuat o serie de măsurători la două probe, expunînd pentru fiecare 40 de spectre pe aceeaşi placă fotografică. Eroarea medie pătratică relativă a metodei, pentru domeniile de concentraţii prezentate în tabela 6, este cuprinsă între 1,3 şi 4,3%. Din tabela 6 se observă că diferenţa dintre valoarea unei concentraţii determinată prin metoda chimică şi cea găsită prin metoda spectrală intră în domeniul fluctuaţiilor experimentale.

Cînd se dozează simultan Ni, Cr, Mn şi Si, analiza unui element revine la cel mult 4 min, şi dacă se analizează numai un element, cel mult 7 min. Rezultatele se obţin după 3—4 ore de la începerea analizei. În cazul cînd se cer analize rapide, se expun pe o placă numai spectrele a 5—6 probe, şi rezultatele se obţin după 100—120 min.

Metoda de analiză spectrală se poate utiliza cu succes şi la dozarea altor elemente, ca Mo, V, Cu etc., din oţelurile slab aliate. Prin introducerea unor condiţii electrice mai dure, pentru scînteie, se analizează chiar carbonul şi wolframul.

Bibliografie

1. Prokofiev, V. K. Metode fotografice de analiză spectrală cantitativă a metalelor şi aliajelor, I şi II. Editura de stat pentru literatură tehnico-teoretică, Moscova, 1951.
2. Belkevici, J. P. Manual pentru analiza spectrală a metalelor. Editura de stat pentru construcţii navale, Moscova, 1956.
3. Scheller, H. Einführung in die angewandte spectrochemische Analyse. V.E.B., Verlag Technik, Berlin, 1958.
4. Buianova, N. V. şi Ghenerozova, B. A. Metode moderne de analiză în metalurgie. Traducere din limba rusă, 1956.
5. Morello, B. În: La Metallurgia Italiana, **48**, 1956, p. 281.
6. Kudelia, E. S. Analiza spectrală a metalelor şi aliajelor (metode fotografice). Editura de stat pentru literatură tehnică. Kiev, 1961.

RUBRICA
tinărului inginer

Determinarea experimentală a parametrilor de funcționare a unei instalații de deionizare a apei

Modul de calcul al instalațiilor

P. Szentgyörgyi

I. Necesitatea construirii unei instalații de deionizare a apei de mare capacitate a determinat efectuarea unei serii de experiențe în legătură cu obținerea unei astfel de ape prin metoda schimbului ionic. Scopul a fost determinarea unor parametri cu ajutorul cărora să se poată proiecta o instalație de o anumită capacitate și un anumit ciclu de funcționare, precum și observarea purității apei astfel obținute.

Apa care a fost supusă deionizării a fost din conducta de apă industrială, limpede și fără impurități mecanice; ea a fost aptă pentru trecerea directă prin coloanele de deionizare umplute cu rășină, fără să fie nevoie de un tratament în prealabil.

Conținutul ionic total al apei s-a determinat prin trecerea unei cantități de apă printr-o coloană cationitică proaspăt regenerată (Amberlit IR—120). În această coloană fiecare echivalent de cationi din apă s-a schimbat cu un echivalent de hidrogen de pe rășină:

$$3RH + [Ca^{2+} + 2HCO_3^-] + [Na^+ + Cl^-] \rightarrow$$
$$\rightarrow R_2Ca + RNa + [H^+ + Cl^-] + H_2CO_3.$$

Prin analiza acidității unor porțiuni din efluentul coloanei, s-au determinat atît conținutul total de acizi (*p*-aciditatea: aciditatea față de fenolftaleină, determinată prin titrare cu o soluție de NaOH 0,1 *n*), cît și conținutul de acizi tari; (*m*-aciditatea: aciditatea față de metiloranj, determinată prin titrare cu o soluție de NaOH 0,1 *n*).

p este aciditatea efluentului exprimată în miliechivalenți/l apă și este numeric egală cu conținutul total de cationi și cu conținutul de anioni exprimat de asemenea în miliechivalenți/l. *m* este aciditatea care corespunde anionilor acizilor tari, pe cînd diferența dintre *p*-aciditate și *m*-aciditate corespunde anionilor acizilor slabi.

Tabela 1

CALITATEA APEI INDUSTRIALE FOLOSITE

Conținutul ionic al apei (*p*-aciditatea apei deionizate)	2,8 m echiv./l
Conținutul de acizi tari al apei (*m*-aciditatea apei decationizate)	1,1 m echiv./l
Duritatea totală	7,7 grade germane
Conductibilitatea electrolitică specifică la 20°C	$210.10^{-6}\Omega^{-1}\cdot cm^{-1}$

Pentru caracterizarea apei a fost folosită și duritatea ei totală determinată prin titrare cu o soluție de complexon III; de asemenea, a fost folosită și măsurarea conductibilității electrolitice specifice. În tabela 1 sînt trecute datele astfel obținute.

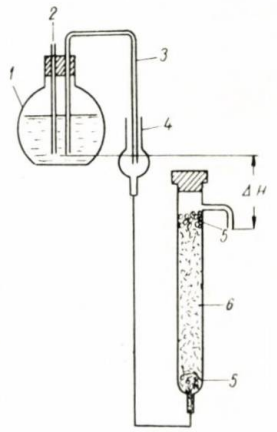


Fig. 1. Instalația pentru determinarea experimentală a capacității de reținere a cationului:
1 — rezervor de alimentare; *2* — tub de admisie a aerului; *3* — sifon de legătură; *4* — rezervor de nivel constant; *5* — dopuri de vată; *6* — rășină schimbătoare de ioni.

Pentru efectuarea unei deionizări cu două filtre au fost aleși un cationit puternic acid și un anionit puternic bazic. (Un cationit slab acid nu elimină toți cationii, deoarece într-o astfel de coloană nu se pot forma acizii tari, fiindcă retrogradează disocierea grupei acide a rășinii slab acide. În schimb, anionitul slab bazic, nedisociindu-se puternic, nu elimină acizii slabi, fiind și aceștia puțin disociați.)

Dintre rășinile adecvate au fost utilizate Amberlit IR-120 (cationit) și Amberlit IRA-400 (anionit).

Determinarea capacității de reținere a cationitului s-a făcut cu instalația din figura 1. Apa a fost trecută printr-o coloană în care s-a încărcat un volum constant de cationit. Efluentul a fost analizat prin titrare cu NaOH 0,1 *n*. Trasînd curba aciditate — volum de efluent s-a putut determina volumul de reținere al coloanei (fig. 2).

Pentru determinarea capacității de reținere a anionitului după o coloană cationitică proaspăt regenerată s-a legat o coloană umplută cu un volum cunoscut de anionit. Dacă cationitul a fost în exces față de anionit, apa care a ieșit din ambele coloane la început a fost deionizată. În momentul consumării anionitului, efluentul a devenit acid din cauza

apariţiei acizilor slabi. Din curba aciditate — volum efluent s-a putut determina capacitatea de reţinere a coloanei anionitice faţă de acidul slab.

În tabela 2 s-au dat capacităţile de reţinere ale răşinilor folosite pentru confecţionarea filtrelor cationitice şi anionitice.

Cifrele se referă la răşină regenerată aproximativ 90%, aşa cum ea s-a găsit în filtre după regenerare. Probele s-au determinat cu răşină supusă doar de 3–5 ori regenerării.

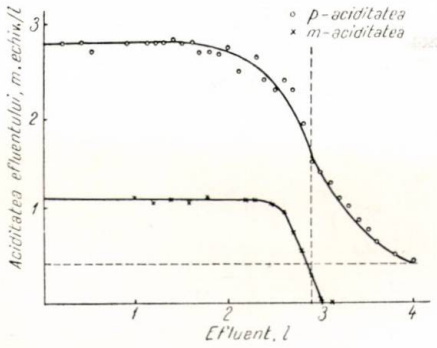


Fig. 2. Determinarea volumului de reţinere al coloanei umplute cu cationit. Răşina: Amberlit IR-120; secţiunea coloanei: 1,13 cm²; volumul coloanei: 5,5 cm³; viteza de deplasare a apei: 0,3 cm/s.

Conform datelor din literatura de specialitate, o dată cu creşterea numărului de regenerări capacitatea de schimb a răşinii creşte la început, apoi scade. Este deci de aşteptat ca instalaţiile proiectate conform acestor cifre să aibă la început o capacitate mai mare decît cea calculată. Neavînd experienţă de lungă durată cu astfel de instalaţii, nu s-a putut determina care va fi capacitatea

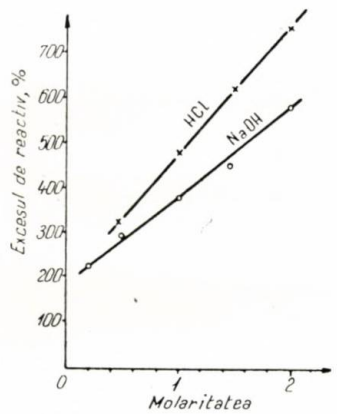


Fig. 3. Excesul de reactiv necesar regenerării răşinii pentru o regenerare de 90%.

de reţinere a răşinii după multe regenerări. De aceea, s-a hotărît să se folosească datele menţionate, cu presupunerea că scăderea capacităţii sub aceste valori se va produce numai după o perioadă foarte lungă de funcţionare.

Pentru a găsi condiţiile cele mai avantajoase pentru regenerare s-a efectuat o altă serie de experienţe, folosind soluţii de regenerare de concentraţie diferită. În primul rînd s-a determinat excesul de reactiv necesar în condiţii diferite de concentraţii, pentru a efectua regenerarea 90%. S-a luat 100% consumul de regenerant în moli, corespunzător capacităţii de reţinere a coloanei. În figurile 3 şi 4 s-a reprezentat excesul de reactiv necesar regenerării. Se poate observa că excesul de regenerant creşte proporţional cu concentraţia, pe cînd descreşterea în funcţie de volumul de regenerant este neliniară. Este deci convenabil să se lucreze la concentraţii nu prea ridicate. Scăderea prea mare a concentraţiei nu este economică, deoarece ar cauza creşterea prea mare a volumului de soluţie ce trebuie

Tabela 2

CAPACITATEA DE REŢINERE A RĂŞINII

Răşina	Capacitatea de reţinere la viteza de trecere 0,25–0,30 cm/s	
	l/cm³ coloană	m. echiv./g răşină
Amberlit IR-120	0,45–0,55	3,4–4,2
Amberlit IRA-400	0,15–0,22	1,2–1,8

să treacă prin coloane. Pentru găsirea condiţiilor optime regenerării trebuie combinaţi judicios aceşti doi factori.

În figura 5 s-a reprezentat necesarul de reactiv pentru a face o regenerare completă. Se poate observa că volumul regeneran-

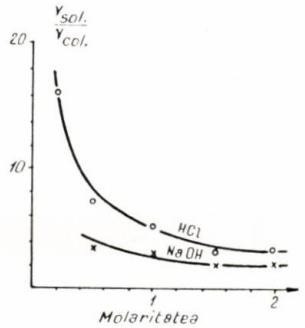


Fig. 4. Volumul soluţiei de regenerant raportat la volumul umpluturii pentru o regenerare de 90%.

tului trebuie mărit mult pentru regenerarea ultimelor 10 procente din capacitatea răşinii, lucru ce nu este economic.

II. Folosind datele experimentale obţinute au fost proiectate cîteva instalaţii de deionizare, una dintre ele, pe care o

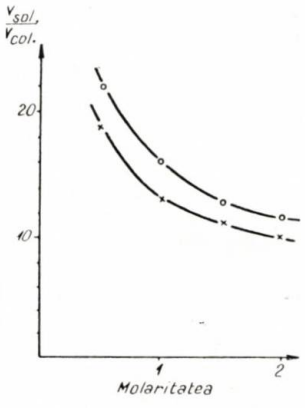


Fig. 5. Volumul soluţiei de regenerant raportat la volumul umpluturii pentru o regenerare completă.

prezentăm în continuare, a fost proiectată pentru a asigura apa deionizată necesară preparării unor catalizatori.

Pentru proiectare s-au folosit următoarele relaţii şi formule:

$$\Delta_F = \frac{\frac{(\overline{X})^2}{C_0}}{\left(\frac{\overline{X}}{C_0} + \beta\right)^2} \cdot \frac{0{,}266\, r_0^2\, v}{D\left(1 + 70\, r_0^2\, v\right)}; \qquad (1)$$

$$\Delta_G = 1{,}64\, r_0 + \frac{\frac{\overline{X}}{C_0}}{\left(\frac{\overline{X}}{C_0} + \beta\right)^2} \cdot \frac{0{,}142\, r_0^2\, v}{\overline{D}}; \quad (2)$$

$$\eta = \frac{V_c}{V_{cc}}; \quad (3)$$

$$\eta = 1 - \frac{\Delta_F}{2L}(2{,}3 \log \frac{C_0}{C} - 1) - \frac{\Delta_G}{2L} =$$

$$= 1 - \frac{1}{L}\left[\frac{\Delta_F}{2}(2{,}3 \log \frac{C_0}{C} - 1) + \frac{\Delta_G}{2}\right] = 1 - \frac{A}{L}; \quad (4)$$

$$A = \frac{\Delta_F}{2}(2{,}3 \log \frac{C_0}{C} - 1) + \frac{\Delta_G}{2}. \quad (4\ a)$$

Notaţiile folosite sînt:

L — lungimea coloanei (a umpluturii), cm;
S — secţiunea coloanei, cm²;
Δ_F — înălţimea unui taler teoretic, luînd în considerare numai difuzia ionilor printr-o peliculă de lichid ce înconjoară particula, cm;
Δ_G — înălţimea unui taler teoretic, luînd în considerare numai difuzia ionilor din interiorul particulei de răşină, cm;
$\beta = \frac{\text{volumul propriu al răşinii}}{\text{volumul stratului de răşină}} \approx 0{,}5$ (gradul de umplere a coloanei);
$\overline{X}$ — capacitatea de reţinere a coloanei, m. echiv. / cm³ coloană;
r_0 — raza particulei sferice de răşină, cm;
C_0 — concentraţia iniţială a apei ce intră în coloană, m. echiv. / l apă;
C — concentraţia maximă admisibilă în efluentul coloanei, m. echiv. / l apă:
$D \approx 10^{-5}$ cm²/s — coeficientul de difuzie a ionilor în pelicula de lichid ce înconjoară particulele de răşină;
$\overline{D} \approx 3.10^{-7}$ cm²/s — coeficientul de difuzie a ionilor în interiorul particulei de răşină;
v — viteza de deplasare a apei în coloană, cm/s;
η — randamentul coloanei;
V_c — volumul coloanei, dacă coloana s-ar consuma uniform şi complet în toată lungimea ei;
V_{cc} — volumul corectat al coloanei, ţinînd cont că coloana se consumă neuniform şi incomplet.

Volumul corectat al coloanei este:

$$V_{cc} = SL \quad (5)$$

Combinînd ecuaţiile (3), (4) şi (5) se obţine relaţia:

$$V_{cc} = V_c + AS \quad (6)$$

Relaţia (6) dă posibilitatea estimării dimensiunilor coloanei, cunoscînd datele referitoare la sistemul răşină — soluţia de deionizat şi condiţiile de operaţie ale coloanei.

A fost necesară o coloană de deionizare care să furnizeze circa 150 l apă pe zi şi s-a lucrat cu tuburi de sticlă cu diametrul interior de 4,6 cm. Calculele prealabile au arătat că construirea unei coloane cationitice cu diametrul mai mic decît al celei anionitice nu ar prezenta avantaje deosebite.

Condiţiile de lucru au fost următoarele:

— debitul de apă: 12 l/h = 3,33 ml/s;

— ciclul de funcţionare: 16 h, din care: pentru deionizare 12 h, pentru regenerare: 4 h.

În aceste condiţii, viteza de trecere a apei prin coloană a fost:

$$v = \frac{\text{debitul}}{\text{secţiunea coloanei}} = \frac{3{,}33 \text{ ml/s}}{16{,}6 \text{ cm}^2} = 0{,}2 \text{ cm/s}.$$

Răşinile au avut următoarele caracteristici:

a) *Amberlit* IR-120

Diametrul particulelor: $2r_0 = 0{,}06$ cm.

Capacitatea de reţinere: $\overline{X} = 0{,}50$ l apă/cm³ coloană = = 1 400 m echiv./l coloană.

b) *Amberlit* IRA-400

Diametrul particulelor: $2r_0 = 0{,}06$ cm.

Capacitatea de reţinere: $\overline{X} = 0{,}18$ l apă/cm³ coloană = = 500 m echiv./l coloană:

Concentraţia ionică a apei: $C_0 = 2{,}8$ m. echiv./l.

S-a ales ca raportul C_0/C în momentul consumării coloanelor să fie 100.

Cu aceste date pentru coloana anionitică s-au calculat următoarele:

$$\Delta_F = \frac{\left(\frac{500}{2{,}8}\right)^2}{\left(\frac{500}{2{,}8} + 0{,}5\right)^2} \cdot \frac{0{,}266.0{,}03^2.0{,}2}{10^{-5}(1+70.0{,}03^2.0{,}2)} \approx 4{,}5 \text{ cm};$$

$$\Delta_G = 1{,}64.0{,}03 + \frac{\frac{500}{2{,}8}}{\left(\frac{500}{2{,}8} + 0{,}5\right)^2} \cdot \frac{0{,}142.0{,}03^2.0{,}2}{10^{-7}} \approx 0{,}5 \text{ cm};$$

$$A = \frac{4{,}5}{2}(2{,}3 \log 100 - 1) + \frac{0{,}5}{2} \approx 8{,}4 \text{ cm};$$

$$V_c = \frac{150 \text{ l}}{0{,}18 \text{ l/cm}^3 \text{ coloană}} \approx 830 \text{ cm}^3;$$

$$V_{cc} = 830 + 8{,}4 \cdot 16{,}6 = 969 \text{ cm}^3.$$

Lungimea coloanei:

$$L = \frac{V_{cc}}{S} = \frac{969 \text{ cm}^3}{16{,}6 \text{ cm}^2} \approx 58 \text{ cm}.$$

Randamentul coloanei:

$$\eta = \frac{830 \text{ cm}^3}{969 \text{ cm}^3} \approx 86\%.$$

Pentru spălarea coloanei anionitice s-a prevăzut o cantitate de apă egală cu de cinci ori volumul coloanei, deci 4,8 l. Această apă de spălare trebuie decationizată în prealabil în coloana cationitică. Cantitatea de apă care a trebuit să fie produsă de coloana cationitică a fost deci de 155 l.

Coloana cationitică s-a calculat în felul următor: cantitatea de apă necesară pentru coloana anionitică: 155 l; viteza de trecere a apei (atît în coloana cationitică cît şi în coloana anionitică): 0,2 cm/s.

$$\Delta_F = \frac{\left(\frac{1\,400}{2{,}8}\right)^2}{\left(\frac{1\,400}{2{,}8} + 0{,}5\right)^2} \cdot \frac{0{,}266 \cdot 0{,}03^2 \cdot 0{,}2}{10-5(1+70 \cdot 0{,}03^2 \cdot 0{,}2)} \approx 4{,}5 \text{ cm};$$

$$\Delta_G = 1{,}64.0{,}03 + \frac{\frac{1\,400}{2{,}8}}{\left(\frac{1\,400}{2{,}8} + 0{,}5\right)^2} \cdot \frac{0{,}142 \cdot 0{,}03^2 \cdot 0{,}2}{10-7} \approx 0{,}4 \text{ cm};$$

$$A = \frac{4{,}5}{2}(2{,}3 \log 100 - 1) + \frac{0{,}4}{2} \approx 8{,}3 \text{ cm};$$

$$V_c = \frac{155 \text{ l}}{0{,}50 \text{ l/cm}^3 \text{ coloană}} = 310 \text{ cm}^3;$$

$$V_{cc} = 310 + 16{,}6 \cdot 8{,}3 \approx 448 \text{ cm}^3.$$

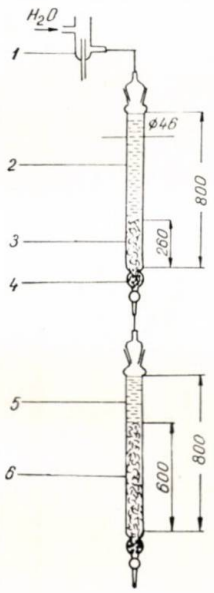


Fig. 6. Instalaţia de deionizare a apei:
1 — preaplinul de alimentare; *2* — coloana cationitică; *3* — răşină cationitică; *4* — bile de sticlă de diferite mărimi; *5* — coloana anionitică; *5* — răşina anionitică.

Lungimea coloanei:

$$L = \frac{V_{cc}}{S} = \frac{448\ cm^3}{16{,}6\ cm^2} \approx 27\ cm.$$

Randamentul coloanei:

$$\eta = \frac{310\ cm^3}{448\ cm^3} \approx 70\%.$$

Pentru spălarea coloanei cationitice a fost necesară o cantitate de apă de cinci ori volumul coloanei cationitice, adică 2,2 l apă, cantitate care s-a putut produce fără modificarea dimensiunilor coloanei anterior calculate.

Pentru regenerare s-au prevăzut următoarele cantităţi de soluţii:

— pentru coloana cationitică: soluţie de HCl 1,5 *n*, de patru ori volumul coloanei =1,8 l;

— pentru coloana anionitică: soluţie de NaOH 1,5 *n*, de două ori volumul coloanei=1,9 l.

Folosind aceste cantităţi de soluţii, timpul necesar regenerării ambelor coloane a fost acelaşi.

III. Pe baza proiectului descris s-a construit şi s-a experimentat o instalaţie de deionizare din sticlă, ale cărei caracteristici sînt date în tabela 3 şi figura 6. Alimentarea continuă şi de presiune constantă s-a realizat folosind un preaplin. Apa a parcurs coloanele suprapuse de sus în jos. După consumarea răşinii, ele s-au despărţit, şi fiecare coloană s-a regenerat separat. Înainte de regenerare, în coloane s-a introdus un curent de aer, cu scopul de a amesteca bine răşina şi de a elimina bulele de gaze care s-au format în coloană în timpul funcţionării. După regenerare, coloana cationitică s-a spălat cu 2 l apă industrială. Legînd coloanele din nou s-a spălat şi cea anionitică cu cantitatea prescrisă de apă decationizată (5 l), lăsînd să treacă apă prin cele două coloane. După această operaţie instalaţia a fost din nou pregătită pentru funcţionare.

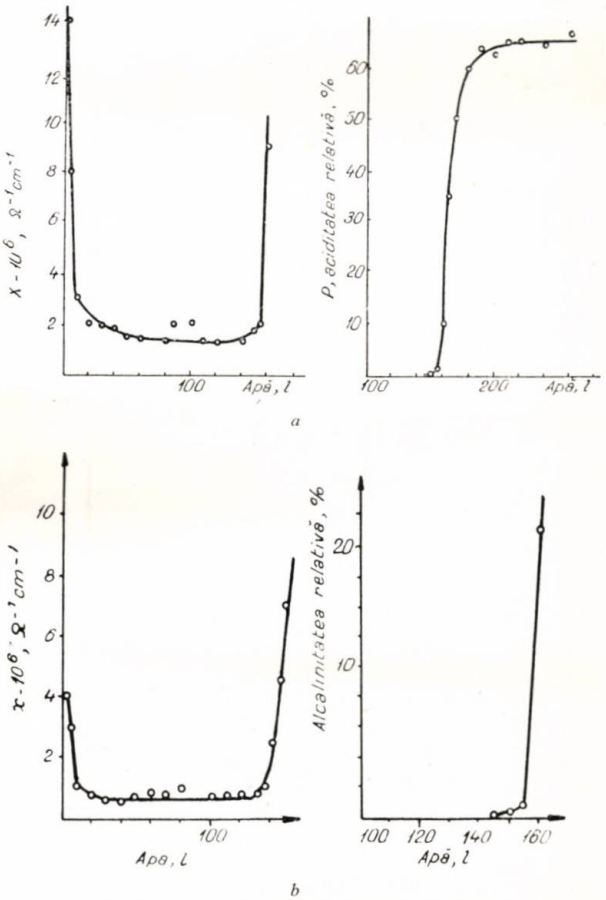


Fig. 7. Curba de funcţionare a instalaţiei de deionizare a apei:
a — ciclul *1*; *b* — ciclul *3*.

Tabela 3

CARACTERISTICILE INSTALAŢIEI DE DEIONIZARE A APEI

Caracteristicile instalaţiei	Coloana cationitică	Coloana anionitică
Diametrul coloanei, cm	4,6	4,6
Secţiunea coloanei, cm^2	16,6	16,6
Lungimea coloanei, cm	27	58
Cantitatea de apă produsă, l	155	150
Debitul de apă, l/h	12	12
Soluţia de regenerare, l	1,8	1,9
	HCl 1,5 *n*	NaOH 1,5 *n*
Apa pentru spălarea coloanei, l	2,2	4,8

Tabela 4

CALITATEA APEI DEIONIZATE

	În valoare absolută	În procente faţă de apa iniţială	De cîte ori mai pură ca apa iniţială
p-aciditatea	0,02 m echiv./l	0,7	104
m-aciditatea	0,0	0,0	—
Duritatea totală	0,012	0,15	640
Conductibilitatea electrolitică specifică la 20°C	$\sim 10^{-5}\Omega^{-1}\cdot cm^{-1}$	0,5	200

Calitatea apei deionizate obţinute este trecută în tabela 4. În figura 7 s-a reprezentat curba de funcţionare a instalaţiei pentru două cicluri de funcţionare: ciclul *1* cu exces de cationit şi ciclul *3* cu exces de anionit. Ciclul *3* a fost efectuat cu scopul de a dovedi că şi coloana anionitică funcţionează conform calculelor.

Instalaţia funcţionează din primul trimestru al anului 1961, producînd apă de calitate corespunzătoare. În prezent capacitatea ei de producţie este cu circa 30% mai mare decît cea calculată.

În concluzie, folosind datele experimentale cuprinse în partea I a lucrării, s-a putut proiecta şi executa o instalaţie de deionizare, care a asigurat apa deionizată necesară preparării catalizatorului crom-nichel.

Bibliografie

1. Holfferich, F. Ionenaustauscher, Verlag Chemie GmbH Weinheim, 1959, vol. I, cap. 9.7.
2. *** Ion — Exchange and its Applications. Society of Chemical Industry London, 1958, p. 34.
3. Szentgyörgyi, P Lucrare depusă la I.F.A., febr. 1961

Gh. Văsaru

Metode de separare a izotopilor stabili

III. Metode bazate pe procese ireversibile

Termodifuzia

Fenomenul de transport numit termodifuzie constă în faptul că un gradient de temperatură dintr-un amestec gazos de doi sau mai mulţi componenţi dă naştere unui gradient de concentraţie, în aşa fel încît componenta uşoară se concentrează la peretele cald, iar componenta grea la peretele rece. Un fenomen analog s-a găsit şi la lichide, şi anume efectul Soret.

Teoria efectului de termodifuzie

O teorie elementară a efectului de termodifuzie a fost elaborată de F ü r t h [1]. Punctul de plecare al acestei teorii îl constituie teoria cinetică a gazelor în stare de echilibru, adică: distribuţia maxwelliană a vitezelor şi consecinţele ei în ceea ce priveşte numărul de molecule ce trec printr-o secţiune de 1 cm²/s, şi liberul parcurs mediu al moleculei.

Fie un amestec binar a cărui compoziţie şi temperatură variază cu z. În planul $z=0$ există un transport net de molecule de tipul *1* şi un transport opus de molecule de tipul *2*. Dacă presiunea este uniformă şi staţionară în tot gazul, putem presupune că cei doi curenţi de transport sînt egali. Fiecare dintre aceşti curenţi sînt generaţi, pe de o parte, de mişcarea termică a moleculelor, iar pe de altă parte de mişcarea de masă a gazului, necesară pentru menţinerea unei presiuni constante. Pentru început se va analiza partea datorită mişcării termice.

Se presupune că mişcarea termică a moleculelor gazului urmează distribuţia maxwelliană a vitezelor; atunci curentul de molecule de tipul *1* în orice direcţie, prin unitatea de suprafaţă a planului $z=0$, datorit mişcării termice este $\frac{1}{4} n_1 \overline{U}_1$, unde n_1 este concentraţia de volum la distanţa z_1 de planul $z=0$, z_1 fiind liberul parcurs mediu pentru transferul densităţii de număr, $\overline{U}_1$ — viteza medie la distanţa z_1', z_1' fiind liberul parcurs mediu pentru viteza termică de transfer.

Dacă $n_1^0 \overline{U}_1^0$ se referă la planul $z=0$, atunci curentul de molecule de tipul *1* în direcţia negativă a axei z va fi:

$$\frac{1}{4}\left(n_1^0 + \frac{\partial n_1}{\partial z}\,\overline{z}_1\right)\left(\overline{U}_1^0 + \frac{\partial \overline{U}_1}{\partial z}\,\overline{z}_1'\right), \tag{1}$$

şi în direcţie pozitivă:

$$\frac{1}{4}\left(n_1^0 - \frac{\partial n_1}{\partial z}\,\overline{z}_1\right)\left(\overline{U}_1^0 - \frac{\partial \overline{U}_1}{\partial z}\,\overline{z}_1'\right). \tag{2}$$

Scăzînd pe (1) din (2) obţinem pentru direcţia pozitivă:

$$\Gamma_1' = -\frac{1}{2}\left(\frac{\partial n_1}{\partial z}\,\overline{z}_1\overline{U}_1 + \frac{\partial \overline{U}_1}{\partial z}\,\overline{z}_1' n_1\right) \tag{3}$$

şi analog, pentru moleculele de tipul *2*, pentru direcţia negativă:

$$\Gamma_2' = -\frac{1}{2}\left(\frac{\partial n_2}{\partial z}\,\overline{z}_2\overline{U}_2 + \frac{\partial \overline{U}_2}{\partial z}\,\overline{z}_2' n_2\right). \tag{4}$$

În general: $\Gamma_1' + \Gamma_2' \neq 0$.

Dacă presiunea este uniformă, trebuie să existe o mişcare a gazului, cu o viteză v, în aşa fel încît într-o secţiune dată să nu avem transfer, adică:

$$\Gamma_1' + \Gamma_2' + nv = 0, \text{ unde } n = n_1 + n_2. \tag{5}$$

Astfel, avem:

$$\Gamma_1 = \Gamma_1' + n_1 v \text{ pentru molecule } 1; \tag{6}$$

$$\Gamma_2 = \Gamma_2' + n_2 v \text{ pentru molecule } 2. \tag{7}$$

Dacă: $\frac{\Gamma_1}{n_1} = \overline{u}_1$ este viteza medie a moleculelor de tipul *1* (molecule grele) şi $\frac{\Gamma_2}{n_2} = \overline{u}_2$ este viteza medie a moleculelor tipul *2* (molecule uşoare), viteza de difuzie va fi:

$$\overline{u}_1 - \overline{u}_2 = -\frac{1}{2}\left[\frac{1}{n_1}\frac{\partial n_1}{\partial z}\,\overline{z}_1\overline{U}_1 - \frac{1}{n_2}\frac{\partial n_2}{\partial z}\,\overline{z}_2\overline{U}_2 + \frac{\partial \overline{U}_1}{\partial z}\,\overline{z}_1' - \frac{\partial \overline{U}_2}{\partial z}\,\overline{z}_2'\right]. \tag{8}$$

Dacă presiunea parţială a moleculelor de tipul *1* este:

$$p = \frac{n_1}{n_{10}}\,kT,$$

unde:

$$n_{10} = \frac{n_1}{n},$$

rezultă:

$$n_1 = \frac{n_{10}p}{kT}. \tag{9}$$

Atunci:

$$\frac{\partial n_1}{\partial z} = \frac{p}{k}\left(\frac{1}{T}\frac{\partial n_{10}}{\partial z} - \frac{n_{10}}{T^2}\frac{\partial T}{\partial z}\right). \tag{10}$$

Pe de altă parte, într-o primă aproximaţie:

$$\overline{U}_1 = \left(\frac{3kT}{m_1}\right)^{1/2}, \tag{11}$$

unde k este constanta lui Boltzmann şi m_1—masa moleculei de tipul *1*.

Deci:

$$\frac{\partial \bar{U}_1}{\partial z} = \left(\frac{3k}{m_1}\right)^{1/2} \frac{1}{2T^{1/2}} \frac{\partial T}{\partial z}. \tag{12}$$

Substituind expresiile (9), (10), (11), (12) pentru moleculele de tipul *1*, respectiv de tipul *2*, în expresia (8), după unele simplificări obţinem:

$$\begin{aligned} \bar{u}_1 - \bar{u}_2 = -\frac{(3kT)^{1/2}}{2}\Bigg[&\frac{\bar{z}_1}{n_{10}\sqrt{m_1}}\frac{\partial n_{10}}{\partial z} - \frac{\bar{z}_2}{n_{20}\sqrt{m_2}}\frac{\partial n_{20}}{\partial z} - \\ &-\left(\frac{\bar{z}_1}{\sqrt{m_1}} - \frac{\bar{z}_2}{\sqrt{m_2}}\right)\frac{1}{T}\frac{\partial T}{\partial z} + \\ &+\left(\frac{\bar{z}_1'}{2\sqrt{m_1}} - \frac{\bar{z}_2'}{2\sqrt{m_2}}\right)\frac{1}{T}\frac{\partial T}{\partial z}\Bigg]. \end{aligned} \tag{13}$$

Considerînd cei doi curenţi egali în mărime şi de semn opus, avem:

$$\begin{aligned} \bar{u}_1 - \bar{u}_2 = -\frac{(3kT)^{1/2}}{2}\Bigg\{&\left[\frac{\bar{z}_1}{n_{10}\sqrt{m_1}} + \frac{\bar{z}_2}{n_{20}\sqrt{m_2}}\right]\frac{\partial n_{10}}{\partial z} - \\ &-\left[\frac{\bar{z}_1 - \frac{\bar{z}_1'}{2}}{\sqrt{m_1}} - \frac{\bar{z}_2 - \frac{\bar{z}'}{2}}{\sqrt{m_2}}\right]\frac{1}{T}\frac{\partial T}{\partial z}\Bigg\} \end{aligned} \tag{14}$$

sau:

$$\bar{u}_1 - \bar{u}_2 = -\frac{1}{n_{10}n_{20}}\left[D_{12}\frac{\partial n_{10}}{\partial z} + \frac{D_T}{T}\frac{\partial T}{\partial z}\right], \tag{15}$$

unde:

$$D_{12} = \frac{1}{2}\left(\frac{3kT}{m_1 m_2}\right)^{1/2}(\bar{z}_1 n_{20}\sqrt{m_2} + \bar{z}_2 n_{10}\sqrt{m_1}) \tag{16}$$

este coeficientul difuziei ordinare, iar:

$$\begin{aligned} \alpha = D_T = -\frac{1}{2}\left(\frac{3kT}{m_1 m_2}\right)^{1/2}\Bigg[&\left(\bar{z}_1 - \frac{\bar{z}_1'}{2}\right)\sqrt{m_2} - \\ &-\left(\bar{z}_2 - \frac{\bar{z}_2'}{2}\right)\sqrt{m_1}\Bigg] n_{10}n_{20} \end{aligned} \tag{17}$$

este coeficientul de termodifuzie.

Introducînd în (15) raportul de termodifuzie definit prin relaţia:

$$k_T = \frac{D_T}{D_{12}}, \tag{18}$$

această ecuaţie poate fi scrisă sub forma:

$$\bar{u}_1 - \bar{u}_2 = -\frac{D_{12}}{n_{10}n_{20}}[\text{grad } n_{10} + k_T \text{ grad log } T]. \tag{19}$$

Din (19) reiese că ecuaţia difuziei conţine doi termeni: primul datorită difuziei de concentraţie, iar al doilea datorită efectului de termodifuzie. Această ecuaţie poate explica calitativ fenomenul de termodifuzie.

Teoria dată de Fürth a fost prelucrată de către Whalley şi Winter [2], care au extins-o la amestecuri complexe de molecule care se comportă ca sfere elastice rigide. Rezultatele acestei teorii dau o mai bună concordanţă cu teoria exactă dată de Chapman [3].

Recent Laranjeira a tratat fenomenul de termodifuzie printr-o metodă similară cu cea a lui Fürth, Whalley şi Winter, însă mai generală şi mai uşor de aplicat în practică, şi anume prin efectuarea unor ipoteze speciale asupra liberului parcurs [4].

Coloana de termodifuzie

Deşi descoperit pe cale teoretică de către Enskog şi Chapman în perioada 1911—1913, efectul de termodifuzie nu şi-a găsit utilizarea în separările de izotopi decît mult mai tîrziu, după găsirea de către Clusius şi Dickel [5] a modalităţii de multiplicare a fenomenului elementar de separare cu ajutorul coloanei. Acest eveniment a dat un serios impuls studiului efectului de termodifuzie sub toate aspectele lui.

Coloana de termodifuzie constă dintr-un cilindru exterior menţinut la temperatura T_2 (prin răcire cu apă) şi un cilindru interior — concentric cu primul (o sîrmă sau un alt corp încălzitor) — menţinut la o temperatură ridicată T_1 (fig. 1).

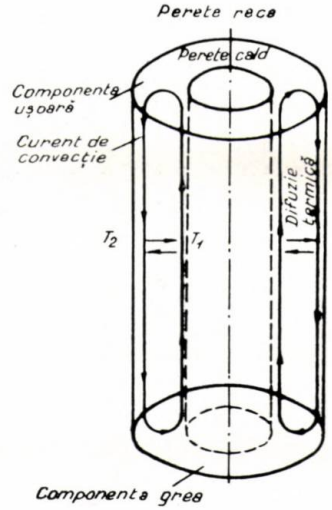


Fig. 1. Coloana de termodifuzie; schema curenţilor în coloană.

Amestecul gazos supus separării se găseşte sub acţiunea unui gradient de temperatură transversal. Acest gradient provoacă două efecte: primul, de termodifuzie în direcţia gradientului de temperatură, şi al doilea, de mişcare convectivă a gazului în sus, în vecinătatea peretelui cald, şi în jos, în vecinătatea peretelui rece. Ca rezultat al convecţiei, efectul de separare prin termodifuzie se multiplică, şi în final — după atingerea stării de echilibru — se obţine o separare maximă: amestecul supus separării va fi îmbogăţit în izotopul uşor la capătul superior al coloanei şi în izotopul greu la capătul inferior. Pentru realizarea unei separări date, coloanele de termodifuzie se leagă în cascadă.

Coloana utilizată la Institutul de fizică atomică, Secţia Cluj, pentru separarea amestecului binar He-H_2 este prezentată în figura 2 [6]. Această coloană este de tipul *cu fir cald*. Avantajul coloanei de acest tip, faţă de cel *concentric* (cu corp încălzitor în tub ceramic), constă în faptul că primul tip posedă curenţi convectivi paraziţi mai mici şi are o construcţie puţin pretenţioasă. Peretele cald al coloanei este constituit din firul *2* (sîrmă de nichel cu Ø=0,05 cm) centrat de tijele *1* şi *3*. Peretele exterior *8* este confecţionat din ţeavă de alamă cu Ø=2,2 cm, prevăzut cu o cămaşă metalică de răcire *9*. Partea inferioară a firului este prevăzută cu tija *3*, pe care se fixează inele — contragreutăţi de plumb — pentru întindere. Tija inferioară are o prelungire *6* care poate culisa într-un cilindru de alamă. Acest cilindru serveşte atît la centrarea firului, cît şi ca suport pentru bobinele dispozitivului de măsurare a temperaturii firului. Izolarea electrică a firului de corpul coloanei, la cele două capete, este asigurată prin inelele izolatoare *13*, *13'*. Cămaşa de răcire se centrează cu inelele *12*, *12'* prevăzute cu garnituri pentru asigurarea etanşeităţii coloanei. Răcirea coloanei se face cu apă de la robinet. La capete, coloana este prevăzută cu două orificii: G — pentru extragerea componentei grele şi U — pentru extragerea componentei uşoare după efectuarea separării. Lungimea coloanei este de 260 cm.

Teoria coloanei. Iniţial a fost elaborată de Clusius şi Dickel, iar apoi de Waldmann [7] şi van der Grinten [8]. O examinare riguroasă a fost efectuată şi de Furry şi Jones [9]. În cele ce urmează ne vom referi la teoria elementară dată de Furry şi Jones, care explică suficient de clar procesele fizice din coloană şi duce la rezultate ce diferă numai prin factori numerici de teoria riguroasă [10].

Problema comportă determinarea vitezei de convecţie şi a transportului din coloană.

Ipotezele acestei teorii sînt următoarele:

— masele celor două componente diferă aşa de puţin încît variaţia densităţii cu compoziţia amestecului poate fi neglijată;

— de asemenea se neglijează variaţia viscozităţii, conductibilităţii termice şi difuziei cu temperatura. Variaţia densităţii cu temperatura se neglijează în toate cazurile, excluzînd cazul deducerii vitezei de convecţie;

— amestecul gazos se găseşte între doi pereţi plani şi se mişcă în coloană după doi curenţi: unul în sus, în vecinătatea peretelui cald, şi altul în jos, în vecinătatea peretelui rece, viteza fiecărui curent într-o secţiune transversală fiind constantă;

— curentul este laminar;

— gradientul de temperatură în coloană este determinat numai de conductibilitatea termică a gazului.

Determinarea vitezei de convecţie. Se ia direcţia normală la perete ca axă x; distanţa dintre pereţii coloanei este $2w$; domeniul de variaţie a lui x: $-w < x < w$; lăţimea pereţilor

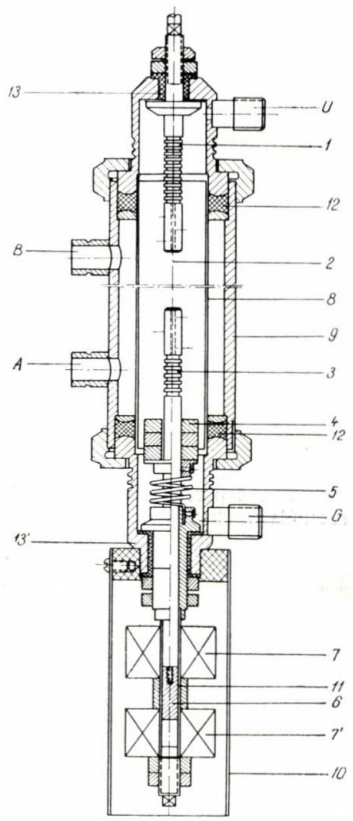


Fig. 2. Coloana de termodifuzie:

1—tijă superioară; *2*—firul coloanei; *3*—tijă inferioară; *4*—inele-contragreutăţi de plumb; *5* — spirală din liţă de cupru pentru legătura electrică; *6*—capătul inferior al tijei *3*. Acest capăt este confecţionat din fier şi este elementul mobil al traductorului inductiv pentru măsurarea temperaturii firului; *7,7'* — bobinele termometrului pe baza inductivă; *8*—peretele exterior al coloanei; *9* — cămaşa de răcire; *10* — cilindrul protector pentru termometru; *11* — distanţator de alamă; *12,12'* — garnituri pentru etanşare; *13,13'* — izolatoare; *A,B* — intrarea, respectiv ieşirea apei de răcire; *U,G* — locul de extracţie a componentei uşoare, respectiv grele.

în direcţia y este b, iar înălţimea în direcţia z este L; temperatura pereţilor este T_1 şi T_2, $T_1 - T_2 = \Delta T$ şi $\frac{T_1 + T_2}{2} = \overline{T}$.

Ecuaţia pentru scurgerea staţionară a unui fluid între doi pereţi este:

$$\eta \frac{d^2v}{dx^2} = \rho g + \frac{dp}{dz} \tag{20}$$

unde:

η este viscozitatea;

v — viteza în direcţia z;

ρ, p — densitatea, respectiv presiunea amestecului gazos.

Dar în acest caz $\frac{dp}{dz} = -\overline{\rho} g$, aşa că:

$$\eta \frac{d^2v}{dx^2} = (\rho - \overline{\rho}) g, \tag{21}$$

$\overline{\rho}$ fiind densitatea medie a gazului în secţiunea transversală.

Exprimînd densitatea ρ ca funcţie liniară de densitatea medie $\overline{\rho}$, adică:

$$\rho = \overline{\rho}\left(1 - \frac{T - \overline{T}}{\overline{T}}\right) \tag{22}$$

şi considerînd că gradientul de temperatură este uniform, adică:

$$T = \overline{T} + \frac{x}{2w}\Delta T, \tag{23}$$

obţinem din relaţia (23) expresia diferenţei $T - \overline{T}$, care, introdusă în (22), dă:

$$\rho = \overline{\rho}\left(1 - \frac{x}{2w}\frac{\Delta T}{\overline{T}}\right) \tag{24}$$

Neglijînd diferenţa între ρ şi $\overline{\rho}$, relaţia (20) devine:

$$\eta \frac{d^2v}{dx^2} = -\rho g \frac{x}{2w}\frac{\Delta T}{\overline{T}} \tag{25}$$

Integrarea ecuaţei (25) cu condiţiile la limită $v = 0$ pentru $x = \pm w$ dă:

$$v = \frac{\rho g}{12\eta}\frac{\Delta T}{w\overline{T}} x(w^2 - x^2). \tag{26}$$

Variaţia vitezei de convecţie între cei doi pereţi este reprezentată în figura 3. Viteza medie în domeniul de la $x = 0$ la $x = w$ este :

$$\overline{v} = \frac{\rho g}{48\eta}\frac{\Delta T}{\overline{T}} w^2 \tag{27}$$

Determinarea transportului. Curentul de transport din fiecare specie moleculară se datoreşte curentului de convecţie şi de difuzie de concentraţie datorită gradientului longitudinal de concentraţie.

Fie n_1'' concentraţia de volum în curentul ascendent şi n_1' — concentraţia de volum în curentul descendent al moleculelor de tipul *1* (fig. 4). Transportul acestui tip de molecule în curentul descendent al coloanei, cu viteza medie $\overline{v}$, sub acţiunea curentului convectiv va fi:

$$(n_1' - n_1'')\,\overline{v}wb \tag{28}$$

şi sub acţiunea difuziei de concentraţie:

$$-nD_{12}\frac{\partial n_{10}}{\partial z} 2wb, \tag{29}$$

unde $n = n_1 + n_2$ şi $n_{10} = \frac{n_1}{n}$, respectiv $n_{20} = \frac{n_2}{n}$.

Deci, transportul total va fi:

$$\sigma_1 = n\,(n_{10}' - n_{10}'')\,\overline{v}wb - nD_{12}\frac{\partial n_{10}}{\partial z} 2wb, \tag{30}$$

cu condiţia ca n să nu varieze cu temperatura.

Evaluarea diferenţei $n_{10}' - n_{10}''$ se face din ecuaţia de bilanţ, ţinînd cont de termodifuzie. Avem:

$$\left(n_{10}' + \frac{\partial n_{10}'}{\partial z} dz\right)\overline{v}wb + \Gamma_1 b dz = n_{10}'\overline{v}wb \tag{31}$$

sau:

$$\Gamma_1 + \overline{v}w\frac{\partial n_{10}'}{\partial z} = 0,$$

şi cum componentele diferă foarte puţin, putem neglija indicele superior, aşa că:

$$\Gamma_1 + \overline{v}w\frac{\partial n_{10}}{\partial z} = 0. \tag{32}$$

Explicitînd pe Γ_1 (32), se scrie:

$$-nD_{12}\left(\frac{\partial n_{10}}{\partial x} + k_T\frac{1}{T}\frac{\partial T}{\partial x}\right) + \overline{v}w\frac{\partial n_{10}}{\partial z} = 0. \tag{33}$$

Înlocuind în (33):

$$\frac{\partial n_{10}}{\partial x} = \frac{n'_{10} - n''_{10}}{w} \quad \text{pentru punctele} \pm w \tag{34}$$

$$\frac{\partial T}{\partial x} = -\frac{\Delta T}{2w} \quad \text{şi} \quad k_T = \alpha n_{10} n_{20}, \tag{35}$$

obţinem:

$$n'_{10} - n''_{10} = \alpha n_{10} n_{20} \frac{\Delta T}{2\bar{T}} - \frac{w^2 \bar{v}}{D_{12}} \frac{\partial n_{10}}{\partial z}. \tag{36}$$

Înlocuind pe (36) în (30) obţinem:

$$\sigma_1 = H n_{10} n_{20} - (K_c + K_d) \frac{\partial n_{10}}{\partial z}, \tag{37}$$

unde:

$$H = \frac{\alpha \rho^2 g w^3 b}{96 \eta} \left(\frac{\Delta T}{\bar{T}}\right)^2;$$

$$K_c = \frac{\rho^3 g^2 w^7 b}{48^2 \eta^2 D_{12}} \left(\frac{\Delta T}{\bar{T}}\right)^2; \quad K_d = \rho D_{12} 2wb. \tag{38}$$

Ecuaţia de transport în cazul unei coloane cilindrice are aceeaşi formă ca ecuaţia (37), însă expresiile pentru H, K_c şi K_d au alţi factori numerici decît în cazul plan (relaţiile 38).

Factorul de separare la echilibru. După atingerea echilibrului, transportul în coloană devine nul. Deci, ecuaţia (37) se scrie:

$$H n_{10} n_{20} = K \frac{\partial n_{10}}{\partial z}, \tag{39}$$

unde $K = K_c + K_d$.

De aici: $\ln \left(\frac{n_{10}}{n_{20}}\right) = \frac{H}{K} \mathrm{d}z + C$

sau:

$$\ln \frac{\left(\frac{n_{10}}{n_{20}}\right)_{\text{sus}}}{\left(\frac{n_{10}}{n_{20}}\right)_{\text{jos}}} = \frac{H}{K} (Z_{\text{sus}} - Z_{\text{jos}}) = \frac{H}{K} L,$$

deci:

$$q_e = \mathrm{e}^{2AL}, \tag{40}$$

unde q_e este coeficientul de separare la echilibru al coloanei de lungime L; $A = \frac{H}{2K}$.

Din (40) rezultă că pentru obţinerea unei separări mari trebuie să facem uz de o coloană suficient de lungă sau să realizăm condiţiile ca raportul efectului de termodifuzie, H, faţă de cel de reamestecare, K, să fie maxim. $2A = \frac{H}{K}$ poate fi privit ca inversa lungimii caracteristice a coloanei l_0 *.

Deci (40) se mai poate scrie:

$$q_e = \mathrm{e}^{2AL} = \mathrm{e}^{L/l_0}. \tag{41}$$

Prin studiul influenţei presiunii asupra coeficientului de separare q_e, se poate verifica experienţa cu teoria. Intr-adevăr deoarece $\rho \sim p$ şi $D_{12} \sim \frac{1}{p}$, în:

$$\ln q_e = \frac{HL}{K_c + K_d} \tag{42}$$

$H = H'p^2$, $K_c = K'_c p^4$ şi $K_d = K'_d$, aşa că:

$$\ln q_e = \frac{H'Lp^2}{K'_c p^4 + K'_d} = \frac{\frac{H'L}{K'_c} p^2}{p^4 + \frac{K'_d}{K'_c}} = \frac{ap^2}{p^4 + b}, \tag{43}$$

unde:

$$a = \frac{H'L}{K'_c} \quad ; \quad b = \frac{K'_d}{K'_c} \tag{44}$$

H', K'_c şi K'_d avînd valorile lui H, K_c şi K_d la presiunea atmosferică.

În lucrarea [6] autorii au obţinut pentru amestecul He-H_2 $a = 103{,}314$ şi $b = 16{,}48$. Valoarea lui q_e obţinută de noi cu coloana descrisă, pentru amestecul amintit, a fost $q_e = 16\,985$, pentru presiunea de lucru de 1,348 atm şi raportul $T_1/T_2 = 3$.

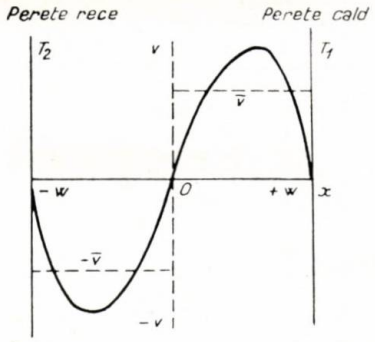


Fig. 3. Variaţia vitezei de convecţie în spaţiul dintre pereţii coloanei.

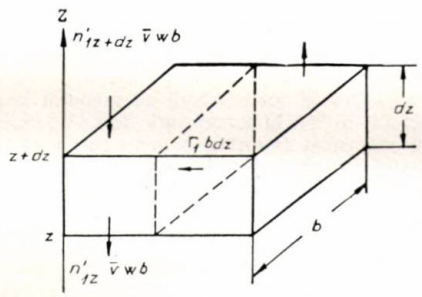


Fig. 4. Transportul într-un element de coloană.

Regimuri de funcţionare a coloanei

a) Regimul discontinuu. Amestecul care trebuie separat este supus separării pînă la atingerea concentraţiei dorite la capetele coloanei; apoi procesul de separare se întrerupe şi se face extracţia. În acest regim se pot obţine concentraţii mari în cantităţi mici.

b) Regimul continuu. În acest caz coloana lucrează fără extracţie pînă se atinge echilibrul; apoi se extrag continuu cantităţi mici de gaz separat de la cele două capete ale coloanei şi se alimentează — tot continuu — cu gaz proaspăt, în aşa fel încît să fie respectată ecuaţia de bilanţ. În acest regim se obţin cantităţi mai mari de produs, însă cu un grad de îmbogăţire mai mic.

Eficienţa coloanei. Ca măsură a eficacităţii coloanei, Furry şi Jones au introdus raportul dintre produsul extras şi costul de construcţie şi operaţie al coloanei. Acest cost este proporţional cu lungimea coloanei, L. Dacă θ este costul pe unitatea de lungime, atunci eficienţa este dată de:

$$\gamma = \frac{\sigma}{\theta L} \tag{45}$$

unde σ este produsul extras.

Pentru realizarea unor coloane care să funcţioneze în condiţii de optim, Jensen [11] a dat o teorie uşor de aplicat în practică. Rezultatele acestei teorii au fost utilizate de autor pentru calculul condiţiilor de optim pentru o coloană destinată a îmbogăţi specia moleculară ^{14}N, ^{15}N pentru T_1=973°K şi T_2=285°K. Rezultatele sînt prezentate grafic [12].

* Prin lungime caracteristică se înţelege lungimea de coloană pe care se realizează factorul de separare *e*.

Aplicații la separarea izotopilor

Coloana de termodifuzie a fost larg aplicată pentru concentrarea izotopilor sau obținerea lor în cantități mici — de laborator — în stare foarte pură. S-au obținut ^{18}O, ^{15}N, ^{13}C, ^{20}Ne, ^{22}Ne, ^{35}Cl, ^{84}Kr, ^{86}Kr etc. de concentrații superioare, de 99,5%. S-a obținut heliu cu un conținut de 0,2% ^{3}He (concentrația naturală a heliului-3 este de 1,5. 10^{-5}%).

Termodifuzia în fază lichidă a fost utilizată la concentrarea ^{235}U: pentru separarea acestui izotop în fază lichidă, producția-limită a unei coloane era de 0,3 g/24 h. Cascada consta din 2 100 coloane [13].

Cîteva dintre rezultatele obținute în separarea izotopilor cu ajutorul termodifuziei sînt prezentate în tabela 1 [14].

Un important succes în tehnica separărilor prin termodifuzie s-a obținut prin *utilizarea gazului auxiliar* în cazul amestecurilor multicomponente. Procedeul constă în următoarele: în cazul unui amestec binar, datorită gradientului de concentrație a izotopului pe care vrem să-l îmbogățim, o cantitate apreciabilă din acest izotop este menținută în coloană; datorită acestui fapt o separare cantitativă a celor două componente nu poate fi efectuată. Adăugînd un al treilea gaz, cu masa cuprinsă între masele celor două componente ale amestecului binar, putem obține separări cantitative. Acest gaz trebuie să se comporte ca un al treilea izotop și să fie ușor separabil prin metode simple. În figura 5 se prezintă variația concentrației n_{30} a componentei a treia pentru concentrații inițiale diferite $(n_{20})_0$ cînd $(n_{10})_0=(n_{30})_0$ [15]. Este clar că cu creșterea cantității de gaz auxiliar componentele *1* și *2* vor fi deplasate treptat spre capetele coloanei, separîndu-se în final una de alta. Astfel, probele extrase de la capetele coloanei conțin practic tot conținutul inițial al componentelor *1* și *2*, amestecat bineînțeles cu *3*, care poate fi însă separat pe cale chimică. Principiul a fost aplicat la separarea izotopilor intermediari ai Ne și Ar. În Ne, de exemplu, cei trei izotopi sînt în proporție de 90,92% ^{20}Ne; 0,26% ^{21}Ne și 8,82% ^{22}Ne. Plecînd de la 60 l neon normal, C l u s i u s și colaboratorii au preparat în anul 1956 primele fracțiuni de ^{21}Ne în concentrație de 6,6%. Pasul următor a constat în adăugarea de metan deuterat cu greutatea moleculară medie 19,5, cuprinzînd moleculele CD_4, CD_3H și CD_2H_2. S-a putut astfel atinge un conținut în ^{21}Ne de 99,6%. Factorul de separare în acest caz a fost de 96 700.

Tabela 1

Autorii	Gazul de separat	Produsul	Tipul și lungimea coloanei
C l u s i u s și colab. 1939	HCl	635 cm³ HCl, 99,4% ^{37}Cl 480 cm³ HCl, 99,6% ^{35}Cl	fir cald 36 m
1942	Kr	850 cm³ 99,5% ^{86}Kr; 0,5% ^{84}Kr 500 cm³ 98,25% ^{84}Kr; 1% ^{86}Kr 0,75% ^{83}Kr	fir cald 27 m
1944	O_2	250 cm³ 99,5% ^{18}O; 0,5% ^{17}O	fir cald 82 m
1947	N_2	1 500 cm³ 98,95% ^{14}N, ^{15}N; 1,05% $^{15}N_2$	fir cald 82 m
1949	Xe	44,83% ^{136}Xe; 33,61% ^{134}Xe; 17,5% ^{132}Xe	fir cald 27 m
1949	CH_4	17% $^{13}CH_4$; 0,9% $^{12}CH_3D$; 82,1% $^{12}CH_4$	
1950	N_2	99,8% $^{15}N_2$	fir cald 27 m
1954	CH_4	99,8% $^{13}CH_4$	fir cald 24,3 m
1955	Xe	250 cm³ 99% ^{136}Xe; 1% ^{134}Xe	fir cald 48 m
1956	Ne	99,6% ^{21}Ne; 0,2% ^{22}Ne 0,2% ^{20}Ne	fir cald 25,8 m
1956	A	99,9% ^{36}A; 99,6% ^{38}A	fir cald 35,6 m
A l m q v i s t și colab. 1955	H_2—HT	150 cm³; 20% T	fir cald 3,5 m
B o w r i n g 1957			
B p w r i n g și D a v i e s 1958	^{3}He	10% ^{3}He	tub concentric și fir cald 13,5 m
W a t s o n, O n s a g e r și Z u c k e r 1949	Ne	7 000 cm³ 93,4% ^{22}Ne	

Pentru separarea izotopilor argonului s-a utilizat ca gaz auxiliar un amestec ce consta din DCl și HCl.

Utilizarea gazului auxiliar mai are avantajul că reduce spațiul mort (hold-up-ul) de la capetele coloanei.

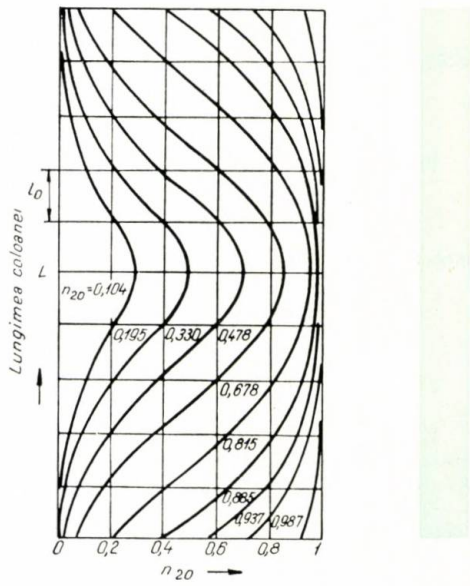


Fig. 5. Distribuția concentrației componentei a treia în lungul coloanei pentru concentrații inițiale diferite ale componentei n_{20}.

O interesantă aplicație a termodifuziei este și cea preconizată de A. E. de V r i e s relativ la concentrarea ^{14}C prin termodifuzie, în vederea determinărilor de vîrstă [16].

Neajunsul fundamental al termodifuziei ca metodă de separare constă în producția mică a coloanei și în consumul mare de energie electrică. De exemplu, pentru o cascadă destinată concentrării $^{13}CH_4$ cu o producție de un gram metan în 24 ore, cu un conținut de 20% ^{13}C, sînt necesare opt coloane legate în paralel în primul etaj, patru coloane în al doilea etaj, două în al treilea etaj, și una în al patrulea etaj, cu o lungime de 6—12 m fiecare [9]. Puterea consumată este de 6 700 kWh/g ^{13}C.

Pentru separări înalte este necesar un timp considerabil. De exemplu 250 cm³ de 99,8% ^{18}C au fost obținuți într-o cascadă cu o lungime totală a coloanelor de 82 m, în timp de un an și jumătate; 1,5 l de 98,9% ^{14}N,^{15}N au fost obținuți în cinci luni etc.

De aceea, utilizarea termodifuziei ca metodă de separare a izotopilor este recomandabilă numai la scară de laborator sau pentru concentrații finale.

Bibliografie

1. F ü r t h, R. În: Proc. Roy. Soc. A **179**, 1942, p. 461.
2. W h a l l e y, E. și W i n t e r, E. R. S. În: Trans. Farad. Soc. **46**, 1950, p. 517.
3. C h a p m a n, S. și C o w l i n g, T. G., The Mathematical Theory of Non-Uniform Gases, Cambridge, 1952.
4. L a r a n j e i r a, M. F. Experimental and Theoretical Thermal Diffusion Factors in Binary and Ternary Mixtures, Thèsis, Amsterdam, 1959.
5. C l u s i u s, K. și D i c k e l, G. În: Naturwissenschaften **26**, 1938, p. 546 sau Z. Phys. Chem. B **44**, 1939, p. 397.
6. V ă s a r u, Gh., U n g u r e a n u, C. și F o d o r, T. În: Stud. cercet. fiz., nr. **4**, apr. 1961, p. 825.
7. W a l d m a n n, L. Transporterscheinungen in Gasen von mittlerem Druck, Handbuch der Physik (Band XII), Springer Verlag, Berlin, 1958.
8. van der G r i n t e n, W. În.: Naturwiss. **27**, 1939, p. 317.
9. F u r r y, W. H. și J o n e s, R. C. În: Phys. Rev. **69**, 1946, p. 459.
10. G r e w, K. E. și I b b s, T. L. Thermal Diffusion in Gases, Cambridge, 1952.
11. J e n s e n, H. În: Angew. Chem., **54**, 1941, p. 405.
12. V ă s a r u, Gh. În: Rev. Chim., **13**, nr. 10, oct. 1962, p. 592.
13. A b e n s o n, Ph. H. și H o o v e r, J. I. Proc. Intern. Symp. on Isotope Separation, Amsterdam, 1958, p. 483.
14. L o n d o n, H. Ed. Separation of Isotopes, London, 1961, p. 325.
15. S c h u m a c h e r, E. În: Helv. Chim. Acta, **36**, 1953, p. 949.
16. de V r i e s, A. E. The Enrichment of Radioactive Isotopes by Thermal Difusion, Amsterdam, 1956.

Institutul de fizică atomică — Secția Cluj

SCURTE COMUNICARI

Gh. Ghimicescu şi Fl. Popescu: **Dispozitiv de cromatografie descendentă cu dizolvanţi uşor volatili**

Dispozitivele de cromatografie descendentă cuprind în general următoarele:

— *Un vas etanş*, de obicei de sticlă, saturat cu vaporii componentelor sistemului de dizolvanţi. Cele mai uzuale vase

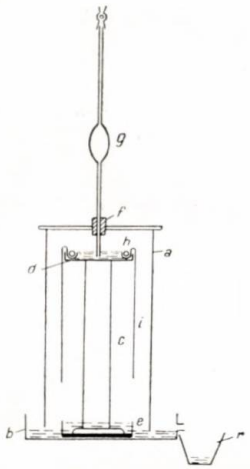


Fig. 1.

sînt cilindrice sau paralelipipedice şi închise la partea superioară cu o placă de sticlă aderentă (prin rodarea sticlei şi ungerea rodajului cu vaselină, utilizarea de benzi de cauciuc sau de hîrtie de filtru umectate sau utilizarea de plastilină); în astfel de vase se pot developa concomitent 2—4 cromatograme cu 5—7 probe.

Există şi vase înguste, închise la partea superioară cu un dop rodat, în care se developează obişnuit o singură cromatogramă. De asemenea, se mai utilizează vase pentru coli mari de hîrtie, formate de obicei dintr-un schelet de lemn sau metal, cu pereţi de sticlă, sau chiar vase de oţel cu vizoare de sticlă; etanşeitatea acestor vase se realizează prin chituire sau cu benzi de cauciuc, capacul fiind format dintr-o placă groasă de sticlă sau oţel.

— *Recipienţi pentru dizolvanţi.* Aceştia au la partea superioară fixat un jgheab de sticlă, care cuprinde developantul şi în care se înmoaie partea superioară a hîrtiei de filtru; fixarea acestuia se face fie folosind un vas cu praguri, fie cu ajutorul unui cadru de sticlă. La partea inferioară a recipientului se găsesc vase pentru saturarea atmosferei. Cîteodată sistemul de dizolvanţi se toarnă pe fundul vasului.

— *Dispozitive anexe*: suporturi pentru jgheaburi confecţionate din sticlă, din sîrmă, din oţel sau din material plastic; bare de sticlă pentru fixarea hîrtiei în jgheab; baghete de sticlă pentru ghidare.

Instalaţiile uzuale de cromatografie descendentă prezintă o serie de inconveniente, ca:

a) Referitor la *etanşare*, porţiunea de contact dintre capac şi vasul de developare trebuie să fie cît mai uniformă, un strat neuniform de vaselină favorizînd pierderea rapidă a etanşeităţii. Această neuniformitate a stratului de vaselină se poate datora vaporilor unor developanţi care dizolvă unguentul. Etanşarea prin benzi de cauciuc este mai dificil de realizat; ea dă rezultate bune în cazul dizolvanţilor cu tensiune de vapori scăzută. Cîteodată se pierde etanşarea chiar în cursul lucrării, avînd ca rezultat o uscare parţială a hîrtiei cromatografice şi strîngerea zonelor separate într-o singură pată difuză.

b) Referitor la *modul de lucru*, pentru executarea unei cromatografii spaţiul din vasul de developare trebuie să fie saturat în componentele sistemului de dizolvanţi cu cîteva ore înainte de începerea lucrării,

Fig. 2.

cînd se realizează şi temperatura uniformă necesară unei bune separări.

Pentru introducerea hîrtiei de filtru cu substanţă, trebuie însă deschis capacul vasului, cînd se pierde saturarea.

La o mare parte dintre metodele cromatografice, hîrtia trebuie să fie îmbibată cu vaporii dizolvanţilor înainte de a se începe operaţia de cromatografiere, în care scop unele recipiente sînt prevăzute cu unu-două orificii în capac, astupate cu dopuri de sticlă rodate; hîrtia se fixează în jgheabul gol, şi după saturarea cu vapori se toarnă developanţii în jgheab, prin orificiile din capac.

În general, dispozitivele cromatografice obişnuite sînt corespunzătoare în cazul utilizării amestecurilor de developanţi puţin volatili, cu tensiune mică de vapori.

În cazul însă al dizolvanţilor uşor volatili, cu tensiune mare de vapori, de tipul acetonă, eter, aceste dispozitive devin necorespunzătoare.

Cercetări efectuate de autori au dus la realizarea unui dispozitiv de cromatografie descendentă valabil şi pentru cazul utilizării dizolvanţilor uşor volatili, cu tensiune mare de vapori. Acest dispozitiv poate fi confecţionat cu ajutorul sticlăriei existente în orice laborator şi prezintă o etanşare perfectă; faza mobilă poate fi introdusă în recipientul saturat în vapori, fără ca mediul intern saturat să vină în contact cu exteriorul.

Dispozitivul este compus din: un clopot îngust cu orificiu sau un vas cilindric cu fund drept, a cărui înălţime variază în funcţie de lungimea hîrtiei cromatografice şi a cărui lăţime se găseşte, faţă de înălţime, în raport de 1:3 — 1:4, avînd în fund perforat un orificiu (fig. 1). Înălţimea clopotului trebuie să fie astfel aleasă încît capătul inferior al hîrtiei să se găsească la cel puţin 2 cm de nivelul lichidului din vasul *b* şi să nu aibă nici un punct de contact cu cristalizatorul *e* sau cu pereţii vasului; o înălţime de 35 cm poate fi socotită suficientă pentru majoritatea analizelor cromatografice. Volumul interior trebuie să fie cît mai mic, deoarece astfel atmosfera se saturează cu uşurinţă şi este necesar un consum mic de dizolvanţi; se aleg vase înguste şi cilindri interiori largi. Orificiul este astupat etanş cu un dop de cauciuc, prin care trece o pipetă cu bulă *g* de capacitate 20—30 ml; vîrful pipetei se găseşte la 2—3 mm distanţă de fundul cristalizatorului *d*, iar capătul superior al acesteia este astupat cu un tub îngust de cauciuc care conţine o bilă de sticlă (fig. 2).

Cristalizatorul *d* se sprijină pe un cilindru gradat *c* aşezat pe fundul unui alt cristalizator cu pereţi puţin înalţi *e*, care conţine amestecul de dizolvanţi destinat saturării atmosferei.

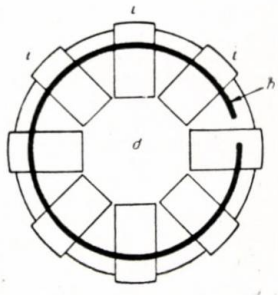


Fig. 3.

Clopotul *a* se sprijină pe fundul unui vas *b*, în care se găseşte apă pentru etanşare, prin intermediul unor lame de sticlă aşezate radial, pentru a permite libera circulaţie a lichidului de etanşare.

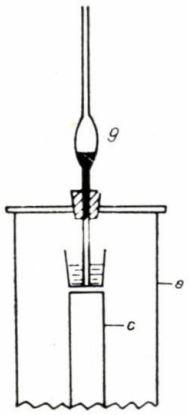


Fig. 4.

Vasul *b* este confecţionat, de preferinţă, din metal şi prezintă un orificiu de scurgere pentru preaplin la o înălţime de 2—4 cm, în funcţie de capacitatea vasului.

Hîrtia *i* se prinde în cristalizatorul superior *d* cu ajutorul unei baghete de sticlă îndoită în formă de cerc şi nelipită la capete (fig. 3); datorită acestei dispoziţii a hîrtiei, prin alegerea convenabilă a dimensiunii cristalizatorului *d* se pot developa pînă la 8—10 cromatograme simultan.

Funcţionarea dispozitivului

Se umple pipeta *g* cu amestecul de dizolvanţi; se pune pe cilindrul *c* un mic pahar conţinînd amestecul de dizolvanţi; se aşază clopotul şi se aspiră prin pipetă pînă aproape de capătul superior, care este apoi astupat cu un tub conţinînd bila de sticlă; în timpul acestei operaţii se pierd circa 2—3 ml din amestec, care curg înapoi în pahar (fig. 4). Se îndepărtează paharul. Se depune spotul pe hîrtie. Se fixează hîrtia astfel încît spotul *p* să se găsească sub nivelul cristalizatorului *d* (fig. 5). În cazul cînd fenomenele de curgere a lichidului de la nivelul peretelui cristalizatorului-hîrtie pot influenţa defavorabil separarea, se montează un dispozitiv-anexă, care este alcătuit dintr-un tub subţire sau o baghetă de sticlă susţinută de pereţii cristalizatorului prin agrafe, îndoită în mod adecvat; sprijinindu-se pe acest dispozitiv, hîrtia nu vine în contact cu peretele. Se umple cristalizatorul inferior *e* cu amestecul de dizolvanţi, şi vasul *b* cu apă, Se pune clopotul *a*, etanşîndu-se astfel aparatul; excesul de apă curge prin « preaplin ». Se lasă instalaţia cu hîrtia fixată în interior 1—3 ore să se satureze şi se scoate tubul cu bilă (fig. 2) din capătul superior al pipetei. Amestecul de dizolvanţi curge în cristalizatorul superior *d*; o cantitate aproximativ egală de apă din vasul *b* este dislocuită şi se scurge prin orificiul de « preaplin ». În tubul pipetei rămîne o coloană de lichid aproximativ egală cu înălţimea

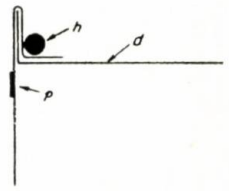


Fig. 5.

lichidului din vasul *b*; ciocul pipetei se găseşte sub nivelul lichidului din cristalizatorul superior *d*, asigurînd astfel etanşarea. Se astupă cu o bilă.

În tot timpul developării etanşarea este asigurată datorită păturii de apă din vasul *b* şi faptului că vîrful pipetei *g* este submersibil.

Se recomandă ca, în cazul developării cu dizolvanţi volatilizabili, să nu se reutilizeze amestecul de dizolvanţi din cristalizatorul *d*, deoarece compoziţia procentuală a acestuia variază; amestecul respectiv se trece în cristalizatorul *e*, în scopul saturării atmosferei.

Institutul de medicină şi farmacie, Laboratorul de chimie generală, anorganică şi analitică — Iaşi.

Brevete

BREVET R.P.R. nr. 41946/1962:

Peliculă de protecţie împotriva derivaţilor petrolieri şi solvenţilor organici

Pentru a îmbunătăţi condiţiile de muncă ale celor care lucrează cu derivaţi petrolieri şi solvenţi organici şi a face inofensivă acţiunea dăunătoare a acestor substanţe, a fost studiată şi realizată la Institutul de cercetări ştiinţifice, de către ing. N. N. Dumitrescu, o peliculă de protecţie apielii corpului, care are proprietăţi profilactice şi curative, înlocuind unguentele folosite în mod obişnuit în acest scop şi chiar mănuşile de protecţie folosite în unele locuri de muncă.

Pe baza rezultatelor experimentale obţinute, acest produs se fabrică în prezent la Uzinele chimice-Rîşnov, făcînd obiectul unui brevet de invenţii în ţară şi în străinătate.

Această peliculă pentru protecţia pielii corpului este constituită din alcool polivinilic soluţie în apă, cu greutate moleculară medie şi un conţinut de grupe acetil sub 40%, cu adăugarea unui agent de plastifiere—etilenglicol, trietilenglicol, de preferinţă glicerina—şi a unui agent de aderenţă—gelatina—, care îngreuiază în acelaşi timp, şi dizolvarea în apă. De asemenea, mai cuprinde şi agenţi de udare, care sînt agenţi neionici, ca eteri ai unui alcool superior cu polietilenglicoli, fenilalchilaţi cu C_{6-7} sau C_{12} polietoxilaţi, esteri de acizi superiori polietoxilaţi, de preferinţă izooctilfenol polietoxilat, un lichid volatil solubil în apă, netoxic, ca, de exemplu, alcoolul etilic, o halogenură a unui metal din grupa II, III, IV, şi VIII a sistemului periodic, care reduce contracţiile la uscare a peliculei de protecţie şi o face mai moale şi mai elastică, precum şi un conservant care împiedică mucegăirea.

Materialul peliculogen se aplică prin badijonare pe regiunile pielii care trebuie protejate, avînd şi efecte curative în acneea oleică, acneea clorică, eczeme provocate de motorină, arsuri, iritaţii, răni şi alte eczeme profesionale.

Pelicula realizată după brevetul respectiv prezintă rezistenţă la praf alcalin, la soluţii concentrate de amoniac şi la soluţii saturate alcaline, carbonaţi şi hidroxizi, datorită halogenurilor metalice cu care se realizează *p*H-ul peliculei şi rezistenţa mecanică.

Pelicula prezintă elasticitate faţă de pelicula obţinută după alte brevete, udă foarte bine pielea, deoarece conţine în plus un agent tensioactiv şi are aderenţă bună, datorită conţinutului optim de glicerină.

BREVET U.R.S.S. nr. 145233/1962:

Procedeu de separare a *D,L*-trio-1-(*p*-nitrofenil)-2-amino-1,3-propandiolului

Metodele de separare a *D,L*-trio-l-(*p*-nitrofenil)-2-amino-1,3-propandiolului în antipozi optici prin cristalizare din soluţie apoasă la răcire sînt cunoscute.

După metoda propusă, în scopul scurtării duratei ciclului tehnologic, măririi randamentului şi evitării folosirii de alţi produşi optic activi ajutători, soluţia apoasă a racematului bazei este saturată la o temperatură ridicată cu unul dintre antipozi; soluţia se răceşte şi se izolează antipodul cristalizat. Apelemume se folosesc pentru izolarea în aceleaşi condiţii a celuilalt antipod.

Informaţii economice

SARCINILE INDUSTRIEI CHIMICE SOVIETICE ÎN ANUL 1963

Investiţiile acordate industriei chimice din U.R.S.S. în acest an sînt cu 36% mai mari decît în anul 1962, iar producţia globală a industriei chimice va creşte cu 17% în comparaţie cu anul trecut. Producţia de materiale plastice şi răşini sintetice va spori în acest an cu 25%, iar cea de polietilenă va creşte de 3,5 ori în comparaţie cu anul 1962.

În acest an vor fi puse în funcţiune numeroase uzine noi pentru fabricarea cauciucului sintetic, a fibrelor sintetice, a anvelopelor etc.

Ritmul de dezvoltare a industriei chimice în U.R.S.S. este mai accelerat decît ritmul de dezvoltare a celorlalte sectoare industriale. Astfel, în primii patru ani ai planului septenal, în timp ce producţia globală industrială a crescut cu 45%, producţia industriei chimice a crescut cu 62%. Producţia de materiale plastice a crescut în această perioadă de 1,8 ori, cea de fibre sintetice de 1,7 ori, iar cea de cauciuc de 1,5 ori. În primii patru ani ai planului septenal s-au pus în funcţiune peste 150 de uzine şi instalaţii importante.

Prin dezvoltarea petrochimiei s-au creat noi instalaţii cu capacităţi de producţie sporite. Astfel, în timp ce în perioada în care polietilena se obţinea din etilenă şi din alcool, capacitatea de producţie a unei instalaţii de polietilenă era de ordinul a 1 000 t/an, prin obţinerea etilenei prin piroliză capacitatea de producţie a instalaţiilor de polietilenă a crescut la 24 000 t/an, iar în momentul de faţă se proiectează instalaţii cu capacităţi de producţie de 100 000 şi 200 000 t/an polietilenă.

Printre noii polimeri care au găsit în ultimul timp o largă aplicare industrială în U.R.S.S. figurează polipropilena, poliformaldehida şi policarbonaţii. În afară de aceştia, s-a dezvoltat producţia de polimeri organici, ale căror lanţuri principale sînt anorganice. Datorită structurii lor, aceşti polimeri sînt rezistenţi la temperaturi ridicate şi foarte buni electroizolanţi, fapt ce permite o largă utilizare în industria electrotehnică.

Progrese importante s-au realizat în tehnologia cauciucului sintetic, realizîndu-se tipuri noi de cauciucuri pornind de la gazele naturale şi de rafinărie.

Astfel, în timp ce pînă în 1958 producţia de cauciuc sintetic se baza în principal pe alcoolul din cereale, astăzi peste 80% din această producţie este realizată folosind materii prime petrochimice.

Pentru dezvoltarea agriculturii, în ultimii ani s-a mărit capacitatea de producţie a îngrăşămintelor azotoase pornind de la gaze naturale. În anii care urmează se va dezvolta considerabil producţia de îngrăşăminte azotoase lichide, paralel cu producţia celorlalte tipuri de îngrăşăminte chimice. În ceea ce priveşte antidăunătorii, în ultimii ani industria chimică din U.R.S.S. a pus la dispoziţia agriculturii peste 20 de insecticide şi ierbicide noi, precum şi peste 25 de fungicide.

Printre marile obiective ale industriei chimice ce se află în curs de construcţie în acest an se numără Centrul petrochimic de lîngă Kuibîşev, din care s-a construit prima parte a unei uzine de cauciuc sintetic şi s-a pus în funcţiune o instalaţie de polietilenă. Un alt centru important al industriei chimice în curs de construcţie se află în apropierea oraşului Tula. Acesta va chimiza gazele naturale din regiune. Alte centre importante se află în Azerbaidjan, Başkiria, Caucazul de nord, Bielorusia, precum şi la Krasnoiarsk.

ŞTIRI DIN R. S. CEHOSLOVACĂ

Producţia globală industrială a crescut în anul 1962, în comparaţie cu anul 1961, cu 6,2%. Industria chimică a marcat în, aceeaşi perioadă o creştere de peste 12%. La principalele produse industriale dinamica producţiei a fost următoarea: producţia de fontă a crescut între anii 1961 şi 1962 de la 4,9 la 5,1 mil. t, iar cea de oţel de la 7 la 7,6 mil. t. Producţia de cărbune brun a crescut de la 64,6 mil. t în 1961 la 68,9 mil. t în 1962, iar producţia de ciment de la 5,3 la 5,7 mil. t.

În industria chimică dinamica producţiei principalelor produse în anii 1961—1962 a fost următoarea: producţia de acid sulfuric a crescut de la 599 000 t la 642 600 t, marcînd o creştere de 7,3%. Producţia de îngrăşăminte azotoase a crescut de la 144 100 t N la 153 900 t N, cu o creştere de 6,8%, iar cea de îngrăşăminte fosfatice a crescut de la 167 400 t P_2O_5 la 180 500 t P_2O_5, cu o creştere de 7,8%. Producţia de materiale plastice a crescut în aceeaşi perioadă de la 68 900 t la 74 300 t, marcînd o creştere de 7,8%.

Prima instalaţie de cauciuc sintetic de la Kralupy va fi pusă în funcţiune în acest an. O parte din instalaţie a intrat în probe tehnologice chiar de la începutul anului. Această instalaţie a fost construită cu ajutorul tehnic al Uniunii Sovietice, iar pentru partea de polistiren cu ajutorul R.D. Germane.

Prin punerea în funcţiune a acestei instalaţii, importul de cauciuc sintetic al R.S. Cehoslovace se va reduce la jumătate.

ŞTIRI DIN R.S.F. IUGOSLAVIA

Marele combinat de îngrăşăminte azotoase de la Pancevo, a cărui construcţie a început în anul 1958, a intrat în funcţiune la sfîrşitul anului 1962, la capacitatea finală. Această unitate, avînd o capacitate de producţie de 360 000 t/an azotat de calciu şi amoniu, este considerată a fi una dintre cele mai mari unităţi din lume. Volumul total al investiţiilor pentru atingerea acestei capacităţi este de 55 mil. ruble.

★

Industria iugoslavă de coloranţi organici de sinteză se află în plină dezvoltare, pentru a acoperi nevoile interne, fără să se mai recurgă la import. În anul 1965 se prevede ca nivelul producţiei de coloranţi să atingă 1 600 t/an. Considerîndu-se că în această perioadă necesarul de coloranţi pe cap de locuitor va fi de circa 0,19 kg, necesarul total al ţării se apreciază la 3 800 t/an. În această situaţie, pentru acoperirea necesarului de coloranţi se va recurge la un import de circa 2 200 t/an, cu tendinţe de scădere în anii ce urmează, prin crearea unor capacităţi de producţie proprie.

★

Producţia de argint a depăşit în 1962 110 t. Principalii producători de argint sînt uzinele de metale neferoase de la Bor şi de la Trepca. Circa 80% din producţia de argint este destinată exportului.

★

La Plaski va intra în funcţiune la începutul anului viitor o nouă uzină de celuloză, cu o capacitate de producţie de 30 000 t/an. De asemenea, tot în cursul anului viitor, va fi pusă în funcţiune la Sremska Mitrovika o mică unitate pentru fabricarea celulozei şi hîrtiei.

★

ȘTIRI DIN R. P. POLONĂ

În 1962 a fost pusă în funcțiune o nouă instalație pentru granularea superfosfatului la Combinatul de sulf de la Tarnobrzeg. Întreaga instalație a fost livrată de uzinele poloneze constructoare de mașini. Capacitatea de producție a acestei instalații este de 140 000 t/an. Producția de îngrășăminte fosfatice este în continuă creștere în R.P. Polonă, ea trebuind să atingă în anul 1965 400 000 t P_2O_5 /an.

DINAMICA PRODUCȚIEI MONDIALE DE MATERIALE PLASTICE

În perioada 1955—1961 producția mondială de materiale plastice a crescut de peste două ori, de la 3 338 000 t la 7 741 000 t, și anume:

	1955	1961
Fenoplaste și aminoplaste	991 000	1 717 000
Alchidali, poliesteri și rășini epoxi	424 000	882 000
Policlorură de vinil	637 000	1 781 000
Polistiren	384 000	913 000
Poliolefine	237 000	1 259 000
Diverse	665 000	1 189 000
Total	3 338 000	7 741 000

Dintre principalele sortimente, poliolefinele au marcat indicele cel mai mare de creștere, producția acestora mărindu-se de peste cinci ori în decurs de șapte ani.

ȘTIRI DIN R. P. UNGARĂ

În primul semestru al anului 1962 producția de morfină brută a atins 5,8 t, din care 5,7 t au fost exportate, iar producția de papaverină a atins 13,6 t, din care 10,3 t au fost exportate. În comparație cu anul 1961, exportul de morfină a marcat o creștere importantă, întrucît în întreg anul 1961 exportul a fost de numai 6,6, t.

★

În ultimii ani, producția de bauxită a R.P. Ungare a marcat indici de creștere foarte mari. Astfel, numai din anul 1959 pînă în anul 1961 producția a crescut cu 40%. În primul semestru al anului 1962, producția de bauxită a atins 661 000 t.

Descoperirea unor noi zăcăminte de bauxită în cursul ultimilor doi ani a permis ca în anul acesta să se deschidă noi exploatări, care sînt dotate cu instalații moderne, automatizate.

DINAMICA PRODUCȚIEI MONDIALE DE AZOT

În anul 1961—1962 producția mondială de îngrășăminte azotoase a atins 14 525 000t azot, marcînd o creștere de 8,2% față de anul 1960—1961. Pe sortimente principale, această producție a evoluat după cum urmează:

Sortiment	1960—1961, mii t N	1961—1962, mii t N
Sulfat de amoniu	3 134	3 084
Cianamidă de calciu	302	290
Azotat de sodiu	186	214
Azotat de calciu	462	467
Azotat de amoniu	1 669	2 124
Azotat de calciu amonizat	1 816	1 885
Amoniac și soluții amoniacale	1 686	1 760
Uree folosită ca îngrășămînt	779	979
Alte forme de compuși de azot	3 388	3 722

ȘTIRI DIN INDIA

În India, industria de medicamente a devenit una dintre cele mai importante ramuri industriale. Ea a fost practic înființată și dezvoltată de către statul indian în ultimul deceniu. Acum cincisprezece ani, cea mai mare parte din medicamente era importată sub formă condiționată; în prezent, o mare parte din medicamentele necesare se produc pe teritoriul Indiei. În perioada celui de-al doilea plan de dezvoltare economică pe anii 1956—1961, în India a început fabricarea de sulfamide și antibiotice, de medicamente împotriva dezinteriei și leprei, precum și fabricarea de numeroși alcaloizi. În al treilea plan de dezvoltare economică a Indiei, din anii 1961—1966, se prevăd noi indici de creștere a producției de medicamente. Producția actuală de medicamente este realizată de circa 3 000 de firme, dintre care numai 125 sînt mai mari. Ea cuprinde circa 100 000 de salariați și produce anual medicamente în valoare de circa 200 mil. ruble.

Față de producția realizată în anul 1961, în anii 1965—1966 se preconizează următorul nivel de producție:

Medicamentul	1961	1965—1966
Sulfamide, t	150	1 000
P.A.S., t	100	400
Medicamente contra dezinteriei, t	30	75
M.I.N., t	30	100
Penicilină, mii. mrd. U.	40	120
Streptomicină, t	—	150
Tetraciclină, t	—	50
Cloramfenicol, t	—	50

În prezent, circa jumătate din consumul de medicamente al Indiei este asigurat de către întreprinderile de stat. Statul indian a luat inițiativa dezvoltării în continuare a industriei de medicamente, în vederea îmbunătățirii stării de sănătate a populației. Printre proiectele cele mai importante ale noilor uzine de medicamente sînt de semnalat o fabrică de penicilină cu o capacitate de producție de 45 mil. megaunități, o fabrică de streptomicină cu o capacitate de producție de 45 t/an. Aceste instalații sînt astfel proiectate încît producția fiecăreia dintre ele să poată fi dublată. Separat de aceasta, cu ajutorul Uniunii Sovietice se prevede construirea unei alte fabrici de antibiotice, cu o capacitate de producție anuală de 140 mil. megaunități penicilină, 85 t streptomicină, 100 t clortetraciclină și 25 t alte antibiotice. Această fabrică va fi amplasată la Rishikesh. O a doua fabrică, care va fi construită tot cu ajutorul U.R.S.S., va fi amplasată la Nerimangalam și va avea un profil de produse fitofarmaceutice. De asemenea, se vor construi, tot cu ajutorul Uniunii Sovietice, o fabrică de medicamente de sinteză la Sanatnagar și o fabrică de instrumente chirurgicale la Madras. Investițiile totale pentru aceste patru mari unități se apreciază la circa 125 mil. ruble.

O altă uzină de produse intermediare pentru industria de medicamente de sinteză se prevede a se construi la Panvel. Această uzină, cu un sortiment de 30 de produse, va dispune de o capacitate de producție de 5 000 t/an. Costul acestei uzine este apreciat la circa 25 mil. ruble.

ȘTIRI DIN REPUBLICA INDONEZIA

În sudul insulei Iava, la Tjilatjap, se construiește cu ajutorul Uniunii Sovietice o uzină de superfosfat cu o capacitate de producție inițială de 100 000 t/an, cu posibilități de dublare. Ca materie primă pentru fosfor va fi folosită apatita din R.D. Vietnam. Această uzină va fi pusă în funcțiune în anul 1965.

Pentru asigurarea producției de acid sulfuric necesar fabricării superfosfatului, la Galih se reconstruiește uzina de acid sulfuric, mărindu-i-se capacitatea de producție de la 25 la 1 000 t/zi.

Ca materie primă, această uzină va folosi sulful elementar din zăcămintele ce se găsesc în estul și vestul Iavei.

★

Pînă acum, în Indonezia nu exista decît o singură fabrică de îngrășăminte, a cărei producție a crescut de la 7 200 t în anul 1959 la 8 100 t în anul 1961. În planul de dezvoltare economică de opt ani (1961—1969) se prevede construirea de fabrici pentru asigurarea necesarului de îngrășăminte. Dintre acestea, o uzină de amoniac și uree se construiește la Palembang, în insula Sumatra. Pînă la acoperirea necesarului de îngrășăminte, Indonezia importă cantitățile de îngrășăminte de care are nevoie. Astfel, în acest an se prevede un import de circa 660 000 t îngrășăminte, din care 200 000 t sulfat de amoniu, 200 000 t uree, 100 000 t superfosfat, 50 000 t fosfat de amoniu.

Volumul importului marchează în perspectivă tendințele de scădere prin punerea în funcțiune a capacităților de producție proprii, care se află în curs de construcție. Astfel, în anul 1965 necesarul de îngrășăminte din import se prevede a scădea la 465 000 t, în anul 1966 la 285 000 t, iar în anul 1967 la 210 000 t. Necesarul de superfosfat și de uree urmînd a fi acoperit complet pînă atunci prin mijloace proprii.

Noutăţi tehnico ştiinţifice

Recent au fost realizate două noi tipuri de răşini siliconice, care au început să fie folosite ca pelicule de protecţie a metalelor împotriva coroziunii. Aceste răşini se aplică sub forma unor soluţii de 8—10% în solvenţi organici, prin pulverizare pe suprafaţa metalelor. După evaporarea solventului, piesele acoperite cu aceste răşini se încălzesc timp de 15 min la temperaturi de 120—150°C, realizîndu-se astfel un film continuu şi incolor, cu o grosime de 0,0025 mm, total lipsit de porozitate. Aderenţa acestui film la suprafaţa metalului este mult mai mare decît cea a lacurilor uzual folosite şi se presupune că aceasta se datoreşte unui mecanism de chemisorbţie sau de legături prin punţi de hidrogen. Filmul de siliconi realizat constituie o barieră complet impermeabilă faţă de gaze, împiedicînd astfel procesele de coroziune atmosferică. Din experimentările făcute cu plăci de cupru siliconizate prin metoda menţionată, s-a constatat că, după o încălzire de o mie de ore la temperatura de 200°C în aer, suprafaţa acestora a păstrat 90% din culoarea iniţială.

Compoziţia chimică a acestor răşini nu a fost încă indicată. S-a precizat numai că sînt silani modificaţi cu grupe funcţionale, amino sau carboetoxi.

Faptul că peliculele realizate sînt foarte aderente şi prezintă o rezistenţă bună la atacul multor agenţi corosivi, precum şi faptul că aplicarea acestor răşini este mai ieftină decît aplicarea filmelor de nitroceluloză, vinilice sau acrilice îndreptăţesc perspectiva unei largi utilizări a siliconilor ca agenţi de protecţie a metalelor împotriva coroziunii.

★

Un nou procedeu pentru prepararea acidului fluorhidric din fluorură de calciu şi acid sulfuric a început să fie industrializat în cursul anului 1962 într-o instalaţie continuă, cu un înalt grad de automatizare, avînd o capacitate de producţie de 10 t/zi. Principalul avantaj al procedeului constă în faptul că fabricaţia decurge în două etape, dintre care numai prima, în care are loc reacţia dintre fluorură şi acid sulfuric, cu formarea unui complex de bifluorură şi bisulfat, necesită o instalaţie confecţionată din materialele rezistente la coroziune. Cea de-a doua fază, în care reacţia se termină, are loc în cuptoare rotative confecţionate din materiale obişnuite.

Conducerea fabricaţiei acidului fluorhidric în două etape prezintă şi avantajul unei utilizări mai complete a materiilor prime, în sensul că în anhidrida reziduală care se obţine nu se găseşte mai mult de 0,5% fluorură de calciu şi mai mult de 1% acid sulfuric. Din acest motiv, anhidrida rezultată poate fi folosită ca material de construcţie.

Randamentele obţinute în acid fluorhidric în instalaţia menţionată sînt optime şi datorită unor racorduri de construcţie specială la cuptoarele rotative, care împiedică orice pierdere de gaze.

Soluţia acidă care se obţine este purificată într-o instalaţie de rectificare continuă, fapt ce permite obţinerea unui produs de înaltă puritate.

Rezultatele bune obţinute în instalaţia menţionată au determinat construirea în acest an a unei a doua instalaţii, cu o capacitate de producţie zilnică de 30 t.

Cercetări laborioase efectuate de-a lungul unui mare număr de ani s-au axat pe obţinerea fenolului prin oxidarea directă a benzenului, însă fără rezultate care să permită industrializarea. Recent s-au publicat o serie de lucrări privind oxidarea benzenului cu ajutorul oxigenului molecular sub acţiunea razelor Röentgen. Din cercetările efectuate a rezultat că prin oxidarea benzenului în suspensie apoasă sub acţiunea razelor Röentgen se obţin ca produse finite fenolul şi difenilul. Randamentul acestui proces depinde în mică măsură de *p*H-ul soluţiei, fapt ce indică că reacţia are un caracter radicalic.

Prezenţa aerului are un rol important în randamentul în fenol, care creşte de la 0,4, în absenţa aerului, la 3 molecule formate pentru fiecare 100 eV de radiaţie absorbită în prezenţa aerului. O importantă influenţă în mărirea randamentului în fenol o constituie prezenţa ionilor feroşi în mediul de reacţie. Din experienţele făcute a rezultat că, la o concentraţie de ioni feroşi de circa $10^{-4}n$ în mediul de reacţie, randamentul în fenol creşte la 6 molecule pentru 100 eV. În ceea ce priveşte influenţa temperaturii asupra randamentului de reacţie, s-a constatat că aceasta nu are un efect apreciabil, decît dacă depăşeşte 100°C. Astfel, în timp ce la temperatura obişnuită se formează circa două molecule de fenol pentru 100 eV, la 165°C pentru 100 eV se formează circa 17 molecule de fenol, fapt ce indică că procesul de oxidare este o reacţie în lanţ.

Din cercetările făcute a rezultat de asemenea că, pe măsură ce concentraţia în fenol creşte în mediul de reacţie, acest produs exercită o acţiune inhibitoare asupra desfăşurării în continuare a procesului de oxidare, fapt ce determină necesitatea extracţiei fenolului din soluţia iradiată. Aceste elemente au dus la concluzia că într-o instalaţie industrială pentru fabricarea fenolului din benzen prin iradiere va fi necesară o circulaţie continuă a soluţiei iradiate din reactor într-o instalaţie de extracţie a fenolului şi de acolo în circuit închis înapoi în reactor. Pentru a nu se introduce substanţe străine în mediul de reacţie, o extracţie comodă a fenolului din mediul apos se poate realiza prin adaos de benzen, astfel ca soluţia să fie saturată în benzen şi lipsită de fenol.

Încercările de oxidare făcute mai recent la temperaturi de circa 200°C pentru obţinerea fenolului prin oxidarea benzenului cu ajutorul iradiaţiilor au dus la randamente ce arată posibilitatea industrializării acestui procedeu. Pentru moment, principalul dezavantaj al procedeului constă în faptul că paralel cu fenolul rezultă, la temperaturi mai ridicate, şi o serie de produse secundare, ca hidrochinona, pirocatehina, acidul maleic şi acizi hidroxibenzoici, care duc la formarea de răşini prin condensarea acestora cu fenolul.

În momentul de faţă se efectuează cercetări largi pentru perfecţionarea acestui procedeu în vederea industrializării lui, paralel cu experimentarea oxidării unor alte hidrocarburi cu ajutorul razelor Röentgen.

★

Cercetări recente au dovedit că este posibilă întîrzierea oxidării poliolefinelor prin folosirea de sulfuri organice. Acestea nu întîrzie ele însele procesul de oxidare a poliolefinelor, dar devin antioxidanţi eficace în cursul primului stadiu de

oxidare. În timpul îmbătrînirii polimerilor are loc un proces de degradare prin oxidare printr-o reacţie în lanţ iniţiată şi propagată cu ajutorul radicalilor liberi. Anumiţi antioxidanţi, ca, de exemplu, fenolii, au proprietatea să dezactiveze radicalii liberi combinîndu-se cu aceştia, fapt ce duce la consum de antioxidanţi în cursul fenomenului de stabilizare. La sulfurile organice care nu conţin hidrogen mobil, mecanismul de acţiune ca antioxidanţi este cu totul altul. Ei suprimă formarea radicalilor primari plecînd de la hidroperoxizi, care sînt produse de oxidare primară. Antioxidanţii pe bază de sulf mai prezintă şi avantajul că manifestă un fenomen de sinergism dacă sînt amestecaţi cu alte produse, cum ar fi, de exemplu, negrul de fum.

Prin adiţia de 0,1% disulfuri la polietilenă, lucrînd la 140°C, s-a constatat că o anumită perioadă de timp nu are loc nici o acţiune, apoi viteza de oxidare scade brusc, fenomenul desfăşurîndu-se în continuare foarte lent. Acest fenomen s-a explicat prin ipoteza că disulfurile ca atare nu sînt antioxidanţi, ci că după o perioadă oarecare ele se descompun şi sînt transformate în antioxidanţi eficace.

★

Datorită faptului că policarbonaţii se situează printre polimerii cei mai stabili din punct de vedere termic, aceştia au căpătat o largă utilizare în condiţiile unor temperaturi ridicate. Pentru stabilirea mai precisă a domeniilor lor de utilizare s-au făcut în ultimul timp noi studii cu privire la condiţiile de degradare a acestora sub acţiunea căldurii. Cu acest prilej s-a constatat că policarbonaţii trebuie bine uscaţi înainte de presare, pentru a evita degradarea acestora prin formarea unor băşici sau striaţii, care ar rezulta din vaporizarea apei. Degradarea policarbonaţilor începe la temperaturi de peste 300°C şi continuă pînă la temperaturi de circa 600°C. Prima zonă de degradare are loc între 300 şi 320°C şi se datoreşte în principal fenomenelor de autooxidare. Negăsindu-se pînă acum un antioxidant corespunzător, fabricarea acestor răşini trebuie să aibă loc în atmosferă inertă. Cea de-a doua zonă de degradare are loc între 340 şi 380°C şi constă dintr-un proces de depolimerizare, în care anumite impurităţi acide sau bazice, precum şi umiditatea, pot accelera procesul. Neexistînd încă o metodă chimică care să împiedice procesul de depolimerizare, singura măsură de precauţie care trebuie să fie luată rămîne uscarea răşinii înainte de prelucrare. Cea de-a treia zonă de degradare, care are loc între 450 şi 600°C, constă din procese de decarboxilare, deshidratare, hidroliză, etc., ducînd la formarea de hidrocarburi aromatice de compuşi fenolici şi de gudroane.

★

Recent, în Europa a început fabricarea de acid superfosforic printr-un nou procedeu, care permite obţinerea pentru industria de îngrăşăminte a unor produse cu un conţinut ridicat în fosfor. Acidul fosforic este concentrat în acest procedeu cu ajutorul unui arzător scufundat pentru eliminarea apei astfel că se obţine un produs cu un conţinut de 70—74% P_2O_5.

★

Pentru a îmbunătăţi aderenţa benzii de rulare a anvelopelor de inserţiile acestora se foloseşte un nou agent de lipire, care se introduce în masa de cauciuc destinată fabricării benzilor de rulare. Noul adeziv este alcătuit dintr-un amestec de răşini fenolice şi triazine. El este folosit în cantităţi de ordinul a circa 10 g pentru o anvelopă.

Principalul avantaj al noului adeziv constă în faptul că asigură o bună aderenţă a benzii de rulare la viteze mari. El poate fi utilizat la fabricarea anvelopelor din orice tipuri de cauciuc, cu excepţia butil-cauciucului.

★

La Institutul de cercetări de chimie minerală de la Usti, R.S. Cehoslovacă, s-a studiat, într-o instalaţie-pilot, un procedeu de amonizare a superfosfatului în pat fluidizat. În acest procedeu superfosfatul este fluidizat într-un curent de amoniac la temperatura de 60—65°C. Circa 96% din cantitatea de amoniac reacţionează cu superfosfatul, rezultînd un produs cu un conţinut în azot de 2,5—3%.

Superfosfatul amonizat astfel rezultat nu este acid, se prezintă sub formă granulată şi se manipulează cu uşurinţă.

Un amestec de α-tocoferol şi de palmitat de ascorbil s-a dovedit a fi un bun antioxidant al grăsimilor vegetale şi animale. Prezenţa acidului citric în acest amestec îi îmbunătăţeşte în continuare proprietăţile sale antioxidante. Adaosul în grăsimi în proporţii variind între 0,5 şi 0,05% din amestecul menţionat prelungeşte limita de conservare a acestora cu cel puţin un an. În cazul uleiurilor vegetale cu un conţinut natural ridicat în tocoferoli este necesară numai folosirea de palmitat de ascorbil ca antioxidant. Amestecul de α-tocoferol şi palmitat de ascorbil are avantajul faţă de ceilalţi antioxidanţi folosiţi pînă acum la stabilizarea grăsimilor că conţine produşi naturali lipsiţi total de toxicitate pentru om.

★

În cursul ultimilor ani, fosfatul biamonic a început să fie larg utilizat ca îngrăşămînt. El se prezintă sub forma unui produs alb cristalin conţinînd 21,2% azot şi 53,8% anhidridă fosforică. Fosfatul biamonic 21—53—0 se prepară pornind de la acid fosforic concentrat preparat pe cale termică. În ultimul timp, însă, producţia de fosfat biamonic se orientează spre produse de tip 16—48—0 sau 18—46—0 pornind de la acid fosforic obţinut pe cale umedă. Fabricarea acestora constă dintr-o neutralizare parţială a acidului fosforic cu amoniac cu formarea unui amestec de fosfaţi mono- şi biamonici. Acest amestec format în vasul de preneutralizare este trimis într-un amoniator granulator unde i se adaugă restul de amoniac necesar completării neutralizării. Fosfatul biamonic poate fi utilizat ca atare la culturile care nu necesită adaos de potasiu, precum şi ca materie primă pentru fabricarea îngrăşămintelor granulate foarte concentrate, în vederea obţinerii unei compoziţii anumite, determinată de necesităţile unor anumite culturi.

★

Recent a fost realizat un nou reactor continuu pentru nitrarea hidrocarburilor aromatice şi a derivaţilor lor. Noul reactor asigură un schimb de căldură mai bun între mantaua de răcire şi masa de reacţie printr-o raclare continuă a pereţilor reactorului. Printr-o amestecare mai bună a hidrocarburilor cu amestecul sulfonitric, precum şi printr-o preluare mai eficientă a căldurii de reacţie, randamentele de nitrare în acest reactor sînt în general cu 20 pînă la 25% mai mari decît în vechile nitratoare.

★

La prima instalaţie de acid glutamic de sinteză cu o capacitate de producţie de 3 600 t/an, pusă în funcţiune în luna noiembrie 1962, capacitatea de producţie se măreşte în acest an la 12 000 t/an. Ca materii prime această fabricaţie necesită nitril acrilic, acid sulfuric, alcool metilic şi azot. Nitrilul acrilic este trecut în aminoglutarodinitril, care la rîndul său este trecut în acid glutamic racemic. Din acesta se separă produsul levogir, iar produsul dextrogir este supus unei noi racemizări. Acidul glutamic levogir este trecut în glutamat monosodic prin neutralizare. Acest produs este identic celui obţinut prin fermentaţie.

★

O primă instalaţie pentru fabricarea oxigenului din aer, construită din aluminiu, a fost recent pusă în funcţiune. Această instalaţie are o capacitate zilnică de 800 t oxigen şi 500 t azot. Printre utilajele caracteristice ale acestei instalaţii trebuie semnalată o coloană de aluminiu de circa 40 m înălţime şi cu un diametru de 3,5 m. Alegerea aluminiului ca material de construcţie a fost determinată de ductilitatea acestui metal la temperaturile foarte joase la care sînt supuse utilajele în timpul funcţionării. Coloana menţionată cuprinde peste 100 de compartimente de fracţionare şi peste 44 de mii de bucăţi de conducte de aluminiu pentru schimbul de căldură.

Pentru asigurarea funcţionării acestei instalaţii la capacitatea descrisă s-au folosit conducte avînd un diametru pînă la 1,2 m. Toate conductele funcţionînd la temperaturi joase sînt confecţionate din aluminiu. Supapele instalaţiei, funcţionînd la temperaturi joase şi la presiuni ridicate, sînt confecţionate de asemenea din aluminiu. Ele se deschid şi se închid de peste 75 000 ori pe an.

DOCUMENTARE

Anorganică

Ionul pertechnat — inhibitor de coroziune

O soluţie apoasă de pertechnat, conţinînd 10 p.p.m. clor, apără de coroziune o piesă de oţel cu conţinut mic de carbon timp de peste 10 ani. Pe cînd o piesă similară de oţel, menţinută acelaşi timp în apă distilată, este aproape complet distrusă, piesa menţinută în soluţie de pertechnat îşi menţine neschimbată greutatea pe care a avut-o. Ionul pertechnat s-a dovedit a fi un inhibitor de coroziune, comportîndu-se similar ionului cromat.

Deoarece techneţiul este un slab emiţător de raze β, el este foarte adecvat pentru studii cu trasori.

08—1—052

Taliul — un metal rar, însoţitor al altor metale

Deşi taliul există în natură sub formă de minerale (sulfuri, seleniuri, sulfo-arseniuri, oxizi), acestea, datorită extremei lor rarităţi, nu pot fi luate în considerare drept materie primă pentru extragerea metalului. De aceea, el se extrage în mod curent din subprodusele metalurgiei altor metale, în special ale plumbului şi zincului. O deosebită importanţă pentru obţinerea taliului o prezintă aşa-zisele « prafuri-volatile », din care taliul se separă fie prin procedee hidrometalurgice (leşiere), fie pirometalurgice (volatilizare). Se descriu schemele industriale de extracţie şi metodele de obţinere şi de rafinare a metalului, aplicate în cîteva mari unităţi industriale.

08—1—053

Un nou procedeu pentru fabricarea acidului percloric prin oxidarea anodică a clorului

Conform noului procedeu, clorul este tratat cu soluţie diluată de acid percloric, care se oxidează apoi anodic pe electrozi din foi de platină. În felul acesta se previne impurificarea, datorită impurităţilor care iau naştere în mod obişnuit în cazurile cînd acidul percloric se obţine prin electroliza soluţiilor de acid clorhidric.

Procedeul descris este continuu, ceea ce permite realizarea unor randamente de curent de 60%. Acidul percloric poate servi drept materie primă pentru producerea percloraţilor.

08—1—054

Alţi compuşi de gaze rare

Recentele dezvoltări în chimia gazelor includ sintezele hexafluorurii de xenon, XeF_6, hexafluororodatului de xenon, $XeRhF_6$, şi tetrafluorurii de kripton, KrF_4.

Hexafluorura de xenon a fost sintetizată de către trei grupuri de cercetători. După una dintre metode, un amestec de 5,25 milimoli Xe şi 110 milimoli F este încălzit la 300°C, într-un vas de nichel, la 60 atm. După reacţie, vasul este răcit la temperatura camerei, şi apoi cufundat într-o baie la —78°C. Excesul de fluor este îndepărtat, iar produsul volatil este purificat prin sublimare la —78°C.

Folosind xenon-133 şi fluor-18 ca trasori, s-a măsurat raportul de combinare dintre xenon şi fluor în XeF_6; el este circa 5,8.

Hexafluorura de xenon este o substanţă solidă, incoloră, avînd o presiune de vapori în jur de 7,5 mm col. Hg la 0°C şi de 30 mm col. Hg la 25°C. La circa 42°C devine galbenă. Vaporii sînt de culoare galben-deschis. Compusul este stabil la temperatura camerei şi poate fi păstrat timp de săptămîni în vase de nichel. Reacţionează cu apa sau hidrogenul la temperatură obişnuită, dar se dizolvă, fără reacţie, în acid fluorhidric anhidru. Vaporii dau o bandă în infraroşu la 612 cm^{-1}.

Hexafluororodatul de xenon se obţine prin reacţia dintre xenon şi hexafluorura de rodiu, reacţie similară celei dintre xenon gazos şi hexafluorură de platină, cînd rezultă hexafluoruro-platinatul de xenon.

08—1—055

Proprietăţile aliajelor nichel-crom-molibden şi posibilităţile îmbunătăţirii lor

Aliajele nichel-crom-molibden suferă deseori coroziuni intercristaline la liniile de sudură şi în zonele supuse acţiunii căldurii. Aceste coroziuni sînt produse de separare a unei faze σ la zonele de contact al diferitelor granule. Acest fenomen ar putea fi suprimat supunînd aliajul unui tratament termic la 1 220°C, urmat de o călire cu apă, dar această operaţie nu este întotdeauna realizabilă. S-a constatat că tendinţa de separare poate fi redusă, modificînd compoziţia aliajelor. Astfel, aliaje lipsite de siliciu pot fi sudate fără un prealabil tratament termic; de asemenea, pot fi supuse unor recoaceri urmate de răcire la aer, fără să sufere coroziuni intercristaline.

08—1—056

Uraniu prin electroliză de topituri

Pentru obţinerea de uraniu compact se lucrează la 1 150°C cu o topitură de BaF_2—LiF, care conţine circa 25% UF_4. Uraniul se separă în stare lichidă la catod; el este de o mare puritate. Materia primă se introduce sub formă de anod solubil din UO_2, cu 8% carbon. Uraniul trece în soluţie la anod ca U^{4+}:

$$UO_2 + 2C \rightarrow U^{4+} + 2CO + 4e^-.$$

Randamentul de curent în cazul unei celule de laborator cu funcţionare discontinuă este de circa 30%.

08—1—057

Prepararea seleniurii de cadmiu

Pentru obţinerea seleniurii de cadmiu, care este importantă ca material semiconductor, se poate folosi reacţia dintre soluţii de săruri de cadmiu şi sulfit de seleniu (II):

$$Cd^{2+} + SeSO_3^{2-} + H_2O \rightarrow CdSe + H_2SO_4.$$

Se lucrează la un raport Se: SO_3^{2-} de 0,42, la o temperatură sub 60°C; $CdSO_3$ coprecipitat se îndepărtează cu HCl 0,5 *n* sau cu NH_3 20%, iar seleniul elementar cu Na_2SO_3 *M*. Se obţine CdSe cu o puritate mai mare de 99,9%, cu un randament de 48%.

08—1—058

Metodă de preparare a hidrurii de bor şi magneziu

Hidrura de bor şi magneziu, $Mg(BH_4)_2$, se poate obţine cu un randament de 97% prin acţiunea hidrurilor de magneziu asupra diboranului în eteri glicolici (de exemplu în dietilglicol—dimetileter) sau într-un amestec format din aceştia cu benzen (1:3), la 80°C. Din reacţia de schimb dintre $Mg(BH_4)_2$ şi BCl_3 în benzen, la 80°C, rezultă diboran, cu un randament de 94%.

08—1—059

Reacţiile grafitului cu cloruri metalice

Grafitul reacţionează cu numeroase substanţe simple şi compuse, formînd diferiţi « compuşi grafitici », printre care se numără: acidul grafitic $C_8O_2(OH)_2$, compuşii cu fluorul — $(CF)_x$ şi $(C_4F)_x$ — , cu bromul — $C_{16}Br$ —, compuşii piroforici cu metalele alcaline (K, Rb, Cs) de forma C_8Me, $C_{24}Me$ ş.a.

S-a stabilit că un număr important de cloruri metalice pot reacţiona cu grafitul, formînd compuşi de tipul clorură metalică—grafit. Printre acestea se numără clorurile de Be, Cu, Cd, Hg, Co, Au, Al, Ga, In, Tl, Fe, Zr, Hf, Mo, U, Wo.

S-au studiat caracteristicile unor astfel de compuşi, apreciindu-se că ei pot avea interesante utilizări practice drept catalizatori.

08—1—060

Un nou compus – nitrobromura de bariu

S-a stabilit mai de mult existenţa unor nitrohalogenuri alcaline, ca Ca_2NCl şi Ba_2NCl. Recent, prin topirea unui amestec de $BaBr_2$ şi Ba metalic (luat în raport molar 1:3) în prezenţa azotului, s-a obţinut un nou compus, Ba_2NBr, produs solid, negru, strălucitor.

A mai fost obţinut un nou produs nitrohalogenat, cu formula Ba_6Ny_9. Atît Ba_2NBr cît şi Ba_6NJ_9 se volatilizează uşor în aer.

08—1—061

Obţinerea triclorurii de titan pe cale fotochimică şi termică

Este cunoscut procedeul de obţinere a triclorurii de titan pe calea reducerii termice a tetraclorurii de titan cu hidrogen. A fost realizat un nou procedeu, bazat pe aceeaşi reacţie de reducere a $TiCl_4$ cu hidrogen, folosind însă drept catalizator vapori de mercur şi supunînd reactorul unui efect fotoelectric. Noul procedeu permite obţinerea $TiCl_3$ la temperaturi apropiate de cea ambiantă şi se apreciază ca fiind deosebit de avantajos.

08—1—062

Organică

Acid acetic prin oxidarea butanului

Recent a intrat în funcţiune o instalaţie de fabricare a acidului acetic din butan. Procedeul constă din oxidarea *n*-butanului în fază lichidă cu oxigenul din aer, la 60—70 atm şi 170—190°C. Rolul de dizolvant pentru *n*-butan îl are acidul acetic brut rezultat. Reacţia se efectuează fără adaos de catalizatori, cu o conversie de 3—5%. Excesul de butan se îndepărtează din gazele reziduale ale reacţiei prin condensare şi se reintroduce în reactor. Randamentul în acid acetic este de circa 60%; concomitent, rezultă amestecuri de cetone-esteri (acetonă-acetat de metil şi metiletilcetonă — acetat de etil), interesante ca dizolvanţi, cum şi cantităţi mai mici de acid formic şi acid propionic, astfel încît randamentul în produse valoroase se ridică la 85%.

Modificări posibile ale unor parametri ai procesului permit schimbarea raportului acid acetic: dizolvanţi de la circa 5:1 la 2:1.

Capacitatea de producţie anuală a noii instalaţii de oxidare a butanului este de 20 000 t acid acetic şi de 5 000 t dizolvant.

08—2—042

Adiţia bromului la cicloalchene

Adiţia bromului la cicloalchene cu ciclul de mărime mijlocie se face transanular. Prin reacţia bromului cu *cis*-, respectiv *trans*-ciclodecenă, rezultă dibromuri cristaline, ale căror reacţii şi momente electrice au dovedit că sînt *trans*-, respectiv *cis*-dibromciclodecan.

08—2—043

O sinteză interesantă de noi monozaharide

S-a realizat o sinteză de monozaharide care constă din adiţia de doi atomi de carbon deodată, în locul obişnuitei lungiri a catenei cu cîte un atom de carbon. Forma *al* a monozaharidelor se condensează cu acid malonic, în condiţiile reacţiei Knoevenagel-Doebner, dubla legătură din acidul *trans*-2,3-dihidro-2,3-didesoxialdonic se hidrolizează cu OsO_4-$KClO_3$ în propanol-apă, iar esterul acidului format se reduce cu amalgam de sodiu la monozaharidă.

08—2—044

Metodă pentru prepararea izoftalodinitrilului

Pentru obţinerea izoftalodinitrilului se trece un amestec de *m*-xilen, amoniac, aer şi vapori de apă peste un catalizator de vanadat de staniu. Condiţiile optime sînt: raportul *m*-xilen: aer: amoniac 1:80:3 şi o durată de contact de 0,4 s la 390°C.

Diamina obţinută prin hidrogenarea izoftalodinitrilului poate folosi ca materie primă pentru poliamide termostabile.

08—2—045

Sinteze de biciclobutani

Prin adiţia a două molecule de carbenă la acetilenă rezultă biciclobutani, intermediar formîndu-se ciclopropene. După această schemă a fost preparat un derivat perfluorurat la biciclobutanului în modul următor: piroliza de $(CF_3)_2PF_2$ la 100°C, adiţia difluorcarbenei rezultate la hexafluor-2-butină cu formare de 1,2-bis-(trifluormetil)-3,3-difluorciclopropenă, adiţia de către aceasta a încă unei molecule de CF_2, cu formare de 1,3-bis-(trifluormetil)-2,2,4,4-tetrafluor-biciclobutan.

08—2—046

Utilizarea schimbătorilor de ioni drept catalizatori pentru sinteze organice

În ultimul timp schimbătorii de ioni au găsit o serie de utilizări în diferite domenii, printre care şi cataliza. Utilizarea schimbătorilor de ioni cu rol de catalizator aduce o serie de avantaje, ca: posibilitatea separării catalizatorului de produsele de reacţie prin filtrare sau decantare; posibilitatea conducerii continue a procesului; realizarea unui înalt grad de selectivitate al catalizei; reducerea la minimum a reacţiilor secundare; posibilitatea folosirii repetate a schimbătorilor de ioni după regenerare ş.a.

În prezent, se fabrică sortimente de schimbători de ioni destinaţi special catalizei. Rezultate bune au fost obţinute pe baza noii tehnologii în alchilarea fenolului cu alcool izobutilic, în sinteza glicolului, în polimerizarea aldehidei acetice în paraaldehidă, la sinteza dialilftalatului etc.

08—2—047

Macromolecule

Noi duroplaste

S-a fabricat un nou tip de răşini sintetice duroplaste pe bază de difeniloxid. Polimerul este format din catene de difeniloxid legate prin punţi de CH_2; reticularea se face de asemenea prin grupe CH_2. Condiţiile de duritate: 2h/200°C. Duroplastul se caracterizează prin deosebit de bune proprietăţi mecanice şi electrice la o înaltă solicitare termică (peste 180°C).

08—4—031

Efectul unor impurităţi asupra polimerizării clorurii de vinil

S-au studiat, cu ajutorul tehnicii dilatometrice, la temperatura de 50°C, efectele diferitelor concentraţii ale unor impurităţi — cloropren, 1,3-butadienă, 2-cloropropenă-1, 1-cloroprenă-1, *cis*-butenă-2, *trans*-butenă-2, butenă-1, izobutenă, propilenă — asupra polimerizării clorurii de vinil în masă, catalizată de peroxidul de benzoil.

S-a stabilit că cloroprenul este un inhibitor chiar la concentraţii foarte mici — de zecimi p.p.m. — şi că butadiena nu are un efect de întîrziere ideal. Butenele şi propilena produc numai o foarte mică întîrziere.

Stabilitatea termică a polimerilor obţinuţi a fost determinată prin măsurarea vitezei de dezvoltare a acidului clorhidric; numai cloroprenul şi 2-cloropropena-1 au un efect negativ asupra stabilităţii termice, prin faptul că măresc dezvoltarea de HCl.

Efectele impurităţilor menţionate asupra viscozităţii intrinseci sînt practic neglijabile în cazul concentraţiilor studiate.

08—4—032

Polimerizarea cetenei

Cetena monomeră polimerizează rapid la temperatură joasă, în prezenţa unui catalizator de natură bazică, conţinînd metale alcaline (de exemplu KOH sau $LiOCH_3$).

Cînd se lucrează cu dizolvanţi care au o constantă dielectrică ridicată, structura polimerului corespunde unui poliester nesaturat, obţinut prin adiţia alternată a cetenei la legăturile C—O şi C—C. Dicetena este inertă în aceleaşi condiţii de reacţie.

Se descrie influenţa principalilor parametri şi se discută mecanismul de reacţie care justifică rezultatele obţinute.

08—4—033

O nouă răşină sintetică pentru protejarea metalelor împotriva coroziunii

S-a introdus un tratament împotriva coroziunii, care constă în acoperirea metalelor cu un înveliş protector, numit Trilac. Acesta este o răşină sintetică dizolvată în tricloretilenă. Învelişul de Trilac apără metalul împotriva agenţilor de coroziune exterioară şi conferă o rezistenţă la şocuri mecanice superficiale. După ce şi-a atins scopul, învelişul poate fi îndepărtat, lăsînd metalul curat, neatacat.

Pentru diverse scopuri se pot întrebuința o serie de rășini, cum sînt metacrilații și rășinile alchidice; în cazuri speciale se pot folosi chiar mai multe rășini împreună, iar prin încorporare de coloranți solubili se pot obține filme colorate. Sistemul de protejare cu Trilac poate fi de asemenea interesant în industria aerosolilor. Prin faptul că poate fi pulverizat, încît să formeze un strat omogen, mai gros, Trilacul poate sta la baza unei serii de formule de aerosoli care să protejeze împotriva coroziunii piese de autovehicule, echipament marin și obiecte casnice.

08—4—034

Modificarea rășinilor alchidice cu acizi grași ciclici

S-a studiat modificarea rășinilor alchidice cu acizi grași ciclici bruți, astfel încît să se obțină rășini cu un conținut de 50% grăsime, sau cu acizi grași ciclici purificați, cînd conținutul în grăsime este de 78%. În ultimul caz, rășinile modificate prezintă o ameliorare netă a calităților lor din punctul de vedere al duratei de uscare, al durității și al rezistenței chimice a filmelor uscate la aer. Rășinile care au fost obținute sînt superioare celor existente în comerț.

08—4—035

Un nou tip de silicon pentru protecția metalelor împotriva coroziunii

Recent a fost prezentat un nou tip de silicon, care permite să se realizeze pe obiecte metalice un film neporos, cu o grosime de aproximativ 0,025 mm și care protejează perfect metalul împotriva oxidării și coroziunii.

Nu se dă o informație precisă asupra compoziției produsului, se indică numai că este un silicon monomer, care comportă mai multe grupe funcționale, a cărui activitate este blocată cînd produsul este dizolvat într-un dizolvant. După aplicarea soluției pe suprafața de protejat, cînd dizolvantul se evaporă, are loc aderarea siliconului la metal, operație care se face fie prin intermediul punților de hidrogen, fie prin chemisorbție.

În modul acesta se vor putea proteja conductoarele de cupru existente în manșoane de cauciuc și care riscă să fie corodate de sulfurile conținute în cauciuc. În construcțiile navale, piesele metalice, care erau pînă acum cromate, vor putea fi înlocuite cu piese protejate cu silicon. Aluminiul protejat în mod natural de stratul de oxid care se formează la suprafața lui, prin aplicarea unui silicon va fi ferit de acțiunea mediilor acide, saline sau alcaline.

08—4—036

Noi polieteri pentru fabricarea spumelor poliuretanice

În curînd va intra în funcțiune o uzină în care se va fabrica metilglucozidă plecînd de la dextroză și alcool metilic. Se vor fabrica de asemenea eteri hidroxipropilici ai metilglucozidei. Aceste noi produse, care conțin un ciclu stabil și patru radicali hidroxil disponibili, pot fi întrebuințate la prepararea spumelor uretanice. Ele permit să se obțină spume care își conservă rigiditatea la temperaturi mai mari de 170°C.

08—4—037

Cercetări asupra unei noi fibre textile sintetice

Sînt în curs cercetări asupra unei noi fibre pe bază de aminoacizi, care diferă de celelalte fibre de sinteză cunoscute și se apropie de fibrele naturale, mătase și lînă.

Produsul, care urmează să fie polimerizat și apoi filat, se obține prin reacția glutamatului monosodic și fosgen. Polimerizarea se face în soluție.

08—4—038

Biochimie

Ultracentrifugarea la echilibru ajută la studierea virusurilor

Prin ultracentrifugarea la echilibru se pot determina masele moleculare ale unor virusuri și ale altor macromolecule. Folosind ultracentrifuga suspendată magnetic, diferiți cercetători biochimiști și fizicieni au reușit să determine masa moleculară a virusului mozaicului tutunului, care s-a dovedit a fi $39{,}4.10^6$, precum și masele moleculare ale altor patru virusuri.

Metoda se bazează pe sedimentarea la echilibru a virusului în celula centrifugei; această sedimentare se măsoară cu ajutorul unui sistem interferometric.

08—5—031

Sinteza totală a 6-azaechileninei

Sinteza totală a 6-azaechileninei, azaizosterul unui steroid natural, se efectuează în 15 etape, pornind de la *m*-anisidină.

Azaizosterii au mai fost obținuți prin sinteze parțiale, de exemplu 6-azacolesterolul și 20,25-diazacolesterolul, însă sinteza 6-azaechileninei reprezintă prima sinteză totală a unui steroid ce apare în natură.

Prin condensarea *m*-anisidinei cu ortoformiat de etil rezultă *N,N'*-bis(3-metoxifenil)-formamidă, care, încălzită cu ciclohexan-1,3-dionă, dă *N*-(2,6-diexohexahidrobenzilidin)-*m*-anisidină. Acest derivat este tratat cu acid polifosforic la 150°C pentru închiderea ciclului; rezultă 3-metoxi-7-oxo-7,8,9,10-tetrahidrofenantridină.

După ciclizare, sinteza înaintează repede în șase etape, incluzînd unele modificări ale clasicei metode de sinteză a echileninei. Cînd unul dintre produsele intermediare este eterul metilic al 6-aza-15-carbetoxi-14,15-dehidroechileninei, se introduce o modificare în mersul obișnuit al sintezei, în sensul că se transformă cetoesterul printr-o reducere stereospecifică cu hidrură de bor și de sodiu în 17β-hidroxiderivatul, pentru a fixa dubla legătură dintre C-14 și C-15. Esterul alcoolic este hidrolizat, apoi decarboxilat la eterul metilic al *D,L*-6-aza-14,15-dehidro-17-dihidroechileninei.

Produsul poate fi transformat în *D,L*-6-azaechilenină cu un randament de 80%; se crede că va putea fi folosit pentru sinteza altor azasteroizi, cum ar fi 6-azaestrona.

08—5—032

Noutăți în chemoterapia cancerului

Medicamentul Amethopterin (acidul 4-amino-^{10}N-metilpteroilglutamic) folosit în chemoterapia cancerului pînă acum, în tratamentul leucemiilor acute la copii și la vindecarea de corion-epiteliom s-a dovedit eficace și la alte forme de cancer, în tratamentul tumorilor neoperabile. El a fost introdus timp de cîteva săptămîni, în concentrație mică, direct în vasele sanguine care hrănesc țesutul canceros. S-a dovedit că reușita în combaterea tumorilor canceroase depinde mai ales de durata contactului dintre preparat și țesutul canceros, și nu de concentrația preparatului în sînge. În urma aplicării tratamentului cu acest medicament la 76 de bolnavi, la 16 bolnavi tumorile au dispărut complet, la 46 tumorile s-au micșorat considerabil, astfel încît, în unele cazuri, după un timp s-au putut face intervenții chirurgicale, iar la 13 bolnavi nu s-a observat nici o reacție.

08—5—033

Analitică

Determinarea potențiometrică diferențială a telurului în produse de telur rafinat

Metoda potențiometrică diferențială pentru determinarea seleniului în materiale de seleniu de mare puritate, bazată pe reducerea controlată a aproximativ 97% din seleniu cu sulfat de hidrazină și titrarea potențiometrică a restului de aproximativ 3% seleniu cu clorură stanoasă, nu poate fi aplicată pentru determinarea telurului rafinat, întrucît telurul nu este redus în mediu de acid sulfuric de sulfatul de hidrazină. Reducerea în mediu de acid clorhidric nu este stoechiometrică. Rezultate mult mai satisfăcătoare au fost obținute folosind o soluție concentrată de clorură stanoasă pentru separarea controlată a aproape întregii cantități de telur în acid clorhidric și titrarea potențiometrică a restului de telur cu o soluție mai diluată de clorură stanoasă. Ca să nu interfereze, seleniul este volatilizat cu soluție de bromură-acid bromhidric, ca $SeBr_4$. Se discută efectul unui număr de ioni străini. Cu această metodă devierea-standard la analize efectuate în dublu asupra a 12 probe s-a găsit a fi de 0,023%.

08—3—027

Determinarea spectrofotometrică a fierului cu acid 2,6-piridindicarboxilic și acid 2,4,6-piridintricarboxilic

S-au studiat reacțiile de culoare între fierul (II) și acidul 2,6-piridindicarboxilic și între fierul (II) și acidul 2,4,6-piridintricarboxilic, în vederea determinării condițiilor optime la folosirea acestor reactivi. Complecșii de fier ca atare sînt nestabili în soluții apoase, dar pot fi stabilizați pentru mai multe

zile, în prezență de clorhidrat de hidroxilamină. Culoarea cea mai intensă se obține în domeniul de pH = 5—6.

Complecșii de fier (II) au un maxim de absorbție la 485 mμ, în cazul acidului 2,6-piridindicarboxilic, și la 520 mμ, în cazul acidului 2,4,6-piridintricarboxilic. Raportul molar al fierului față de reactiv, în acești complecși, este 1:2. Absorbanța soluțiilor la 517 mμ ține seamă de legea lui Beer în domeniul de concentrație de fier (II) de la 1 la 20 p.p.m.

08—3—028

Determinarea spectrometrică indirectă a urmelor de brom în apă

Metoda spectrometrică indirectă pentru determinarea bromului în ape naturale, care este rapidă, exactă și sensibilă, se bazează pe efectul catalitic al bromului asupra oxidării iodului la iodat de către permanganatul de potasiu în soluție de acid sulfuric. Ea se aplică la un domeniu de concentrație de 1—100 μg brom/l, însă poate fi modificată pentru un domeniu mai mare de concentrație. Majoritatea ionilor existenți în mod obișnuit în apă nu interferează. Devierea-standard este 2,9 la concentrații de 100 μg Br/l și mai mică la concentrații mai mici. Determinarea bromului în probe conținînd adaosuri de cantități cunoscute de brom a dat valori de 99—105% față de concentrația calculată a fi prezentă.

08—3—029

Determinarea percloratului de potasiu în prezența ionului clor prin schimb ionic și titrare neapoasă

Se descrie o metodă pentru determinarea ionului perclorat în prezența clorurii de aluminiu și a acidului clorhidric. Ea se bazează pe conversia sărurilor în acizii respectivi, prin schimb de cationi. Acidul percloric rezultat este titrat în prezența acidului clorhidric rezidual, folosind o soluție neapoasă de acetat de sodiu.

08—3—030

Separarea unor ioni de metale din amestecuri prin electrocromatografie

S-au separat ionii unuia sau mai multor metale din amestecuri multicomponente cu ajutorul electrocromatografiei. Separarea unor anumiți ioni se bazează pe migrarea electrică diferențială în soluții stabilizate ale unor electroliți de bază aleși special. Metoda prezintă avantaje față de metodele chimice de segregare; ea permite izolarea și identificarea a unuia sau mai multor componente fără o prealabilă fracționare a amestecurilor. Cu ajutorul acestei metode s-au separat din amestecuri complexe ionii: Al și Pt(IV); Sb(III); Sn(IV) și Tl; As(III); As(III)+ +Zn și Tl; Ba; Cr(III); Cu(II); Mn(II) și Ag; Hg(II) și Pt(IV); Ni și Ag+Au(III); Pt(IV), Tl și U(VI); Ag și Tl; V(V) și Tl

08—?—031

Analiza băuturilor alcoolice cu ajutorul cromatografiei de gaze

Cu ajutorul unui detector de ionizare în flacără s-a reușit să se facă analiza unor băuturi alcoolice, folosind drept material transportor teflon (6) și ca fază mobilă tipuri de halcomid (de exemplu halcomid 18, un amestec de 40% amida acidului *N,N*-dimetilstearic, și cîte 5% amida acidului *N,N*-dimetilmiristic și amida acidului *N,N*,-dimetiloleic) în amestec cu Carbowax 600. Temperatura de lucru este de circa 52°C, viteza gazului transportor de 80—100 ml/min, cantitatea de substanță 0,4 μl. Prin această metodă se pot determina: acetaldehidă, acetonă, metanol, etanol, acetat de etil, propionat de metil, propionat de etil, izobutanol, alcooli izoamilici. Ea este adecvată pentru analiza de votcă (care este etanol practic pur cu mai puțin de 25 p.p.m. alcooli amilici), vermut, gin, whisky etc.

08—3—032

Identificarea arilalchilsulfonaților

Identificarea arilalchilsulfonaților se poate efectua prin topire cu KOH (cantitatea de substanță: circa 50 mg; temperatura: 360—370°C; durata: 5 min) și cromatografie pe hîrtie a fenolilor formați (extract benzenic). Drept fază staționară se folosește formamidă sau dimetilformamidă, iar drept fază mobilă, hexan sau hexan-benzen, apoi ulei de parafină sau metanol-apă.

08—3—033

Cromatermografia, aplicația gradienților termici de mișcare la cromatografie de repartiție gaz-lichid

Aplicarea gradienților termici de mișcare la cromatografia de gaze (cromatermografia) formează o metodă de separare cu proprietăți oarecum unice. Între altele, necesită un timp cu mult mai mic pentru efectuarea analizelor, față de alte metode, și este deosebit de adecvată pentru analize de urme. Se face o comparație cantitativă între cromatermografie și diferite metode de cromatografie de gaze.

08—3—034

Polarografia complecșilor de niobiu—EDTA

S-a studiat în detaliu polarografia niobiului (V) în soluție de EDTA; s-au obținut două unde de reducere. Prima, o reducere de 1 electron la niobiu (IV), reversibilă, implică cantități variate de ion de hidrogen, depinzînd de domeniul de pH. Curentul de difuziune a complexului de Nb(V)-EDTA variază liniar cu concentrația între limitele 0,50 și 1 000 μg niobiu/ml cu o precizie de ± 2,0%. S-a efectuat o încălzire prealabilă a soluției, pentru a se obține un curent de difuziune maxim. Pe baza acestei comportări a fost pusă la punct o procedură analitică, care permite obținerea de rezultate cu o exactitate de ±2,0%. Tantalul poate fi admis la un raport Ta:Nb de 2:1.

08—3—035

Determinarea potențiometrică diferențială a seleniului și telurului în produse de seleniu rafinat

S-a pus la punct o metodă precisă și rapidă pentru determinarea seleniului și telurului în produse de seleniu rafinat. Ea se bazează pe separarea controlată a aproximativ 97% din seleniul existent în produs, urmată de titrarea potențiometrică simultană a seleniului rămas și a telurului prezent inițial. În modul acesta, raportul seleniu: telur, la început foarte mare, se micșorează de la aproximativ 1 000 la aproximativ 20.

Reducerea incompletă controlată a seleniului se face în soluție de acid sulfuric 3,6n, cu sulfat de hidrazină. Restul de seleniu și telurul se titrează cu clorură stanoasă în soluție de acid clorhidric 9n. Deși punctele finale sînt stabilite cu ajutorul metodei derivative, termenul de «diferențial» este utilizat în acest caz prin analogie cu cel folosit în spectrofotometria diferențială. Eroarea la determinarea seleniului este mai mică de 0,05%, rezultatele obținute pentru telur sînt comparabile cu cele obținute prin metodele convenționale mai lungi.

08—3—036

Diverse

Site moleculare pe bază de antracit activat

Antracitul activat prezintă proprietăți de site moleculare mult mai accentuate decît antracitul brut. Selectivitatea nu este însă atît de bună ca la sitele moleculare pe bază de zeolit comercial. Activarea se poate face cu CO_2 la 840°C.

08—6—020

Lipirea metalelor cu polietenă

Pentru o mai bună lipire a metalelor cu polietenă, este foarte adecvată folosirea unui strat monomolecular de acizi carboxilici cu catenă lungă. Astfel, un strat monomolecular de acid stearic lipește cu mult mai bine aluminiul cu polietena, decît atunci cînd se folosește numai polietena. Rezistența mai mare s-ar datora adiției grupei carboxil a acidului de metal, cu formarea unui stearat de metal, și formării unei legături fizice între catena hidrocarbonată și materialul plastic.

Și alte metale și materiale plastice pot fi lipite între ele în acest fel.

08—6—021

Influența fenomenelor de suprafață asupra coeficientului de difuziune în cazul extracției lichid-lichid

În sistemele lichid-lichid există trei zone diferite pentru difuziune, care sînt puternic influențate, între altele, de presiunea interfacială și de compresibilitatea superficială. S-au stabilit relații cantitative între mărimile fizice și mărimile tehnologice din cele trei zone. De asemenea, s-a examinat influența fenomenelor superficiale asupra coeficientului de difuziune și asupra coalescenței picăturilor pe suprafețe plane și într-o coloană de pulverizare.

08—6—022

RECENZII

DOBRESCU, L. şi LĂZĂRESCU, I.:

Noutăţi şi controlul fluxului tehnologic în prepararea substanţelor minerale utile. Editura tehnică, 1962, 335 p.

Sarcinile mereu crescînde ale industriei preparative au impus noi metode de lucru. Astfel, prin valorificarea unor zăcăminte noi, mai sărace în substanţe utile, prin diluarea materialului extras din zăcăminte demult exploatate datorită introducerii metodelor dc mare productivitate pe scară largă, materia primă a uzinelor de preparare a scăzut calitativ, în timp ce sarcinile privitoare la cantitatea şi calitatea producţiei acestor uzine au crescut simţitor. De asemenea, valorificarea complexă a minereurilor a fost în general impusă din considerente economice şi tehnice, o dată cu noi şi multiple necesităţi apărute în urma dezvoltării unor noi ramuri industriale: concentrate de uraniu, elemente rare etc. Toate aceste cauze au determinat elaborarea unor scheme şi procedee de prelucrare noi în industria preparativă, mai ales în sectorul metalelor neferoase, pentru a căror cunoaştere de către cei interesaţi autorii au elaborat prezenta lucrare.

Urmărind extragerea cît mai avansată a tuturor componentelor utile din minereuri sub formă de concentrate monometalice separate, s-a aplicat metoda de preparare în etape, cu concentrare separată pentru fiecare etapă, precum şi preconcentrarea în suspensii grele, care permit separarea sterilului la dimensiuni mari, reducînd operaţiile de sfărîmare inutilă şi preţul de cost. Actualmente se aplică numai tehnologii complexe care cuprind procese ce au la bază diverse proprietăţi fizice şi chimice ale componentelor utile din minereuri, concentrarea cuprinzînd metode gravimetrice, electromagnetice, flotaţie etc. (în carte se dau exemplificări pentru minereuri polimetalice). Tot din considerente economice flotaţia selectivă se înlocuieşte cu scheme de flotaţie colectivă, urmată de separarea din concentratul colectiv a concentratelor monometalice.

Prima parte din carte este consacrată procedeelor şi utilajelor noi apărute în tehnica preparării. Sînt prezentate maşini noi, moderne, de mare productivitate şi la care factorul economic este preponderent. Printre maşinile noi de sfărîmare se prezintă morile autogene şi cele centricicloane, morile cu jet, concasoare giratorii de inerţie etc. Printre dispozitivele de sortare se acordă o atenţie deosebită hidrocicloanelor (formele noi, de mare eficacitate), hidrooscilatoarelor etc. Sînt de asemenea redate noi realizări în domeniul flotaţiei, prezentîndu-se tipuri noi de celule şi scheme de flotaţie; se arată totodată avantajele flotaţiei stadiale şi ale celei cu desorbţia colectoarelor în funcţie de tipul de minereu polimetalic. O atenţie deosebită este acordată metodelor chimice de prelucrare a minereurilor, metodelor hidrometalurgice, insistîndu-se asupra prelucrării minereurilor ce conţin elemente rare (se dau exemplificări cu fluxuri tehnologice noi). După expunerea noutăţilor în domeniul concentrării magnetice şi electrostatice, autorii se ocupă de ultimele realizări în legătură cu amalgamarea şi cianurarea minereurilor aurifere. Autorii abordează în această parte şi o serie de probleme care nu sînt specifice industriei preparative, ci se întîlnesc în multe industrii anorganice: desecarea, precipitarea în prezenţa floculanţilor, îngroşarea şi decantarea, depozitarea sterilului, astfel încît cartea interesează cercuri mai largi de tehnicieni.

Partea a doua este consacrată controlului fluxului tehnologic în instalaţiile de preparare şi reprezintă o contribuţie însemnată a autorilor, deoarece în literatura noastră de specialitate lipseau lucrări consacrate acestui subiect. Autorii expun pe larg modul de recoltare şi preparare a probelor reprezentative şi aparatele necesare în acest scop, indicaţiile date fiind utile şi în unele industrii anorganice de mare tonaj. Analiza probelor recoltate — metode fizice şi fizico-chimice — este prezentată în continuare, fiind de un real folos atît laboratoarelor din uzinele de preparare cît şi altor laboratoare din industria anorganică. Se indică metode pentru determinarea suprafeţei specifice a materialelor pulverulente, a compoziţiei granulometrice şi mineralogice a acestora etc. Nu în toate cazurile însă explicaţiile date pentru determinări sînt suficiente încît să se poată aplica direct în practică (mai ales în cazul cînd trebuie construită şi aparatura). Într-o ediţie viitoare autorii ar trebui să aducă îmbunătăţiri în acest sens lucrării.

Un spaţiu mare este consacrat controlului producţiei în industria preparativă pe faze principale din procesul tehnologic (clasare, decantare-îngroşare, filtrare, uscare). Se acordă o atenţie deosebită controlului flotaţiei, amalgamării şi cianurării.

Cartea interesează inginerii şi tehnicienii din industria preparativă, precum şi pe cei din unele industrii anorganice care au faze în procesele tehnologice comune cu industria preparativă, apariţia ei fiind binevenită. Extinderea unor capitole şi prezentarea mai pe larg a aspectelor teoretice alături de partea descriptivă vor spori mult valoarea unei ediţii viitoare.

BĂRBULESCU, N., BĂNĂŢEANU, C. I. şi POPESCU, A.:

Chimie pentru muncitori. Editura tehnică, Bucureşti, 1962, 555 p.

Lucrarea «*Chimie pentru muncitori*» este alcătuită din două părţi: compuşii anorganici (partea întîi) şi compuşii organici (partea a doua).

În prima parte a lucrării se dau cîteva noţiuni fundamentale şi se tratează pe capitole o serie de probleme de chimie generală: legile chimiei, teoria atomică şi moleculară, legile gazelor, noţiuni de stoechiometrie, legea periodicităţii a lui D.I. Mendeleev, structura atomilor şi a moleculelor, noţiuni de termochimie şi de viteză de reacţie, soluţii şi starea cristalină, disociaţia electrolitică. De asemenea se face clasificarea substanţelor anorganice şi se expun pe scurt noţiunile de oxidare şi de reducere.

Urmează capitolele descriptive propriu-zise, în care elementele şi combinaţiile acestora sînt tratate pe grupe, conform sistemului periodic, în ordinea: grupa a VIII-a principală, grupele I—VII principale, III—VIII secundare şi I, II secundare. Grupa lantanidelor şi elementele transura-

nice sînt expuse pe scurt într-un capitol separat (cap. XXVIII), iar la sfîrşitul primei părţi (cap. XXIX) se dau cîteva noţiuni sumare despre radioactivitatea naturală şi artificială.

În cadrul fiecărei grupe se face o scurtă caracterizare generală a elementelor respective şi se dau sub formă de tabelă constantele şi proprietăţile cele mai importante ale acestora. Descrierea elementelor şi a combinaţiilor se face în general în ordinea: stare naturală, preparare, proprietăţi fizice şi chimice, întrebuinţări.

Apreciem că ar fi fost util ca sistemul periodic al elementelor să fie dat sub formă de tabelă şi la începutul cărţii, ceea ce ar fi uşurat într-o mare măsură consultarea lui. De asemenea ar fi fost binevenită introducerea unei anexe cu masele atomice ale elementelor.

În partea a doua a lucrării, după expunerea unor noţiuni privind compoziţia şi structura substanţelor organice, se trece la descrierea hidrocarburilor: hidrocarburi saturate (alcani, cicloalcani), hidrocarburi nesaturate (alchene, alchine, alcadiene), hidrocarburi ciclice nesaturate (cicloalchene, cicloalcadiene), terpeni, hidrocarburi aromatice mononucleare şi polinucleare. În acelaşi capitol se expun pe scurt cauciucul natural şi sintetic, distilarea uscată a cărbunilor de pămînt şi se dau cîteva noţiuni privind clasificarea, extracţia şi prelucrarea ţiţeiului. În continuare se descriu combinaţiile organice cu grupe funcţionale, şi anume: derivaţii halogenaţi ai hidrocarburilor, combinaţii organice cu oxigen (hidroxilice, carbonilice, carboxilice, hidraţi de carbon), combinaţii organice cu azot (nitroderivaţi, amine, amide, nitrili, aminoacizi, compuşi heterociclici) şi alţi compuşi organici (proteine, vitamine, hormoni, antibiotice, alcaloizi, coloranţi, materiale plastice).

În ceea ce priveşte structura lucrării, dat fiind că manualul se adresează în primul rînd muncitorilor din industria chimică, considerăm că autorii ar fi trebuit să dea lucrării un caracter mai tehnologic, s-o lege într-o măsură mai mare de practică, insistînd în mod deosebit asupra metodelor de producţie folosite la noi în ţară şi asupra importanţei tehnico-economice naţionale a produselor respective.

STREPIHEEV, A. A. şi DEREVIŢKAIA, V. A.:

Chimia compuşilor macromoleculari. Traducere din limba rusă, Editura tehnică, Bucureşti, 1962, 352 p.

În prezent, cînd ştiinţa şi tehnica se dezvoltă atît de rapid, substanţele cu structură macromoleculară se utilizează aproape în toate domeniile economiei naţionale. Ramuri industriale importante, ca: sinteza cauciucului, materialele plastice, fibrele sintetice, fibrele chimice, peliculele, lacurile şi cleiurile, materialele electroizolante şi multe altele se bazează pe prelucrarea substanţelor cu structură macromoleculară, Ca urmare, numărul specialiştilor, care, prin activitatea lor, vin în contact cu probleme din chimia şi tehnologia compuşilor macromoleculari, creşte necontenit, astfel încît cunoaşterea bazelor chimiei compuşilor macromoleculari a devenit pentru orice chimist o necesitate ca şi cunoaşterea altor domenii de cultură chimică generală, cum ar fi chimia organică sau chimia fizică.

Faţă de această situaţie, editarea unei cărţi care să cuprindă problemele fundamentale cele mai importante din chimia compuşilor macromoleculari, putînd constitui şi baza pentru studierea mai departe a diferitelor domenii ale acestei ştiinţe (chimia celulozei, a cauciucului, a materialelor plastice, a fibrelor sintetice etc.), este extrem de utilă. Lucrarea « *Chimia compuşilor macromoleculari* » elaborată de A.A. S t r e p i h e e v şi de colaboratoarea acestuia, V.A. D e r e v i ţ k a i a, tradusă recent prin grija Editurii tehnice, are acest rol. Lucrarea cuprinde cinci părţi mari.

Partea I, introductivă, cuprinde o prezentare a compuşilor macromoleculari şi a importanţei lor în natură şi tehnică, a celor mai importante proprietăţi, ca: masa moleculară, forma geometrică etc. Tot aici sînt date noţiunile de bază, nomenclatura şi clasificarea compuşilor macromoleculari. Un scurt istoric al dezvoltării chimiei compuşilor macromoleculari îl pune pe cititor în curent, în mod sumar, cu progresul însemnat înregistrat de această ramură a chimiei în decursul celor cîteva decenii de cînd există.

Sinteza compuşilor macromoleculari formează conţinutul celei de-a doua părţi a lucrării. După ce se arată schematic în ce constă sinteza unui compus macromolecular, rolul funcţionalităţii monomerilor iniţiali, importanţa cineticii reacţiei de sinteză, se trece la tratarea celor patru metode fundamentale pentru sinteza compuşilor macromoleculari, metode ce se bazează pe transformarea în polimeri a compuşilor nesaturaţi sau a celor ciclici, care conţin grupe funcţionale reacţionabile: *1)* polimerizarea în lanţ; *2)* policondensarea; *3)* polimerizarea în trepte; *4)* transformarea monomerilor ciclici în polimeri liniari.

La tratarea acestor capitole s-a pus accent pe studiul mecanismului şi legilor de bază ale proceselor de sinteză a compuşilor macromoleculari, cinetica acestor procese fiind tratată într-o formă cît mai simplă şi numai în acele cazuri în care este necesară pentru înţelegerea legilor generale ale proceselor. În acest spirit este tratat şi ultimul capitol al cărţii: obţinerea blocpolimerilor şi copolimerilor grefaţi.

Bazele fizico-chimiei compuşilor macromoleculari sînt prezentate în partea a III-a a lucrării. În cadrul acestei părţi se tratează particularităţile fundamentale ale structurii moleculelor polimerilor (flexibilitatea macromoleculelor liniare, mişcarea termică, conformaţia macromoleculelor), stările fizice şi proprietăţile mecanice ale compuşilor macromoleculari, dîndu-se, de asemenea, indicaţii asupra soluţiilor acestor compuşi. Determinarea maselor moleculare este dată numai în legătură directă cu proprietăţile soluţiilor diluate de polimeri; celelalte metode de determinare a maselor moleculare, precum şi alte metode de cercetare a polimerilor nu au fost tratate în cadrul prezentei lucrări.

În cuprinsul părţii a patra — transformările chimice ale polimerilor — sînt tratate particularităţile reacţiilor polimerilor (transformări polimer analoge şi reacţiile macromoleculare), reacţiile grupelor funcţionale ale polimerilor (polimerii carbocatenari şi eterocatenari) şi degradarea polimerilor (degradarea chimică, oxidativă, sub influenţa agenţilor fizici, fotochimică).

În final este dată o scurtă monografie asupra diverşilor reprezentanţi ai compuşilor macromoleculari atît carbocatenari cît şi eterocatenari.

Deşi cartea « *Chimia compuşilor macromoleculari* » se adresează în special celor care lucrează în producţia materialelor plastice, a fibrelor chimice, a cauciucului şi vulcanizatelor, a industriei textile şi de pielărie, ea reprezintă şi o lucrare de documentare pentru orice chimist care doreşte să-şi îmbogăţească cunoştinţele lui generale din domeniul chimiei compuşilor macromoleculari. De asemenea, poate constitui un manual de consultare pentru studenţii institutelor de învăţămînt superior.

VAINER, I. V.:

Utilajul secţiilor galvanice. Traducere din limba rusă, Editura tehnică, Bucureşti, 1963, 102 p.

Cartea se adresează maiştrilor şi inginerilor de exploatare a secţiilor galvanice.

În capitolul I este prezentat utilajul pentru pregătirea mecanică a suprafeţei pieselor, şi anume: utilajul pentru şlefuire, lustruire, periere, tobare, pentru sablare cu nisip şi alice.

În continuare se face o expunere a materialelor pentru căptuşirea utilajului din secţiile galvanice. Sînt descrise caracteristicile plăcilor ceramice, plumbului, cimentului antiacid, fluorosilicatului de sodiu, sticlei solubile, bituminolitului, cauciucului, diverselor materiale plastice. Se remarcă că pentru diversele norme sovietice sînt date trimiteri la stasuri, iar pentru diverse materiale cu denumiri comerciale se dă corespondentul existent în R.P.R. Această iniţiativă a Editurii tehnice ar trebui generalizată la toate traducerile.

Autorul face în continuare o prezentare a utilajului pentru acoperiri chimice şi electrochimice.

În capitolul al II-lea al cărţii se face o descriere a instalaţiilor pentru reglarea automată a densităţii curentului, a temperaturii băilor, a grosimii acoperirilor în procesul de electroliză, a nivelului şi a compoziţiei electrolitului, a determinării acoperirilor după aplicarea lor.

Capitole aparte sînt rezervate pentru descrierea utilajului electric şi a ventilaţiei în secţiile galvanice.

GERŞGAL, D. A. şi FRIDMAN, V. M.:

Aparate cu ultrasunete. Traducere din limba rusă, Editura tehnică, 1962, 361 p.

Printre metodele fizice care s-au impus în ultimii ani în tehnică, cele bazate pe vibraţii elastice sonore şi ultrasonore au ocupat un rol important. Dezvoltarea fizicii în acest domeniu a asigurat premisele pentru extinderea şi aplicarea metodelor

bazate pe ultrasunete pentru rezolvarea unor probleme foarte variate în diverse domenii. Multiplele posibilităţi de utilizare în industrie a vibraţiilor elastice de frecvenţă sonoră şi ultrasonoră de diferite intensităţi au dus la crearea a numerose tipuri de instalaţii pentru operaţii în medii gazoase, lichide şi solide. Acţiunea vibraţiilor elastice de aceste frecvenţe asupra substanţelor şi asupra desfăşurării diverselor procese şi reacţii este legată de fenomenele de cavitaţie, presiune sonoră şi flux sonor.

În carte sînt prezentate metode foarte diferite pentru obţinerea vibraţiilor elastice intense de frecvenţă sonoră şi ultrasonoră, precum şi aparatele respective de fabricaţie sovietică, care sînt mai răspîndite şi cu perspective mai mari de utilizare. Dispozitivele cu ajutorul cărora se obţin vibraţiile elastice de frecvenţă sonoră şi ultrasonoră — numite traductoare — sînt bazate pe principii de funcţionare diferite, care asigură o gamă largă de frecvenţe, între 10^1 şi 10^6 Hz, şi intensităţi pînă la cîţiva kW/cm^2.

Partea I a cărţii cuprinde parametrii fizici fundamentali ai acestor vibraţii elastice şi aparatura pentru măsurarea lor (traductoare-receptoare). Proprietăţile undelor ultrasonore dictează şi aplicaţiile lor. Undele ultrasonore care trec printr-un mediu sînt supuse unei absorbţii condiţionate de viscozitate, conductibilitate termică şi absorbţie moleculară a mediului. În cazul absorbţiei, care depinde de frecvenţa sunetelor, energia undelor sonore se transformă în energie termică. În afară de absorbţia arătată are loc şi o dispersare a undelor cauzată de neomogenitatea mediului. Cînd sunetele se propagă într-un mediu, ele suferă reflexii, refracţii, difracţii, interferenţe şi alte fenomene caracteristice mişcării ondulatorii. Aceste proprietăţi stau la baza construcţiei diverselor instalaţii şi aparate care folosesc ultrasunetele.

În lucrare sînt descrise diferite tipuri de traductoare-receptoare (electrodinamice, piezoelectrice), precum şi alte aparate pentru măsurarea frecvenţei şi intensităţii vibraţiilor elastice, dîndu-se schemele respective şi modul lor de funcţionare.

Partea a II-a a cărţii, care se adresează în special electroniştilor şi electrotehnicienilor, cuprinde aparatele pentru obţinerea vibraţiilor elastice. Sînt prezentate vibratoarele electromagnetice (de diverse tipuri), magnetostrictive (folosind nichel, aliaje de nichel, ferite), piezoelectrice (folosind cuarţ, sare Seignette, titanat de bariu), dîndu-se calculele necesare construirii acestora, precum şi detalii constructive. Un loc important este constatarea generatoarelor electronice de ultrasunete cu funcţionare continuă, şi anume: cele de frecvenţă ultrasonoră joasă (2—100 kHz) destinate să funcţioneze cu vibratoare magnetostrictive şi electrodinamice; cele de bandă largă (2 kHz—6 MHz), care funcţionează atît cu vibratoare magnetostrictive cît şi cu vibratoare piezoelectrice şi electrodinamice; cele de înaltă frecvenţă (1—6 MHz) destinate să funcţioneze cu vibratoare piezoelectrice. Sînt date scheme de principiu pentru fiecare tip de aparat, detalii de construcţie şi caracteristici de funcţionare. Se dau şi elementele de adaptare a generatoarelor electronice cu vibratoarele, indicîndu-se calculele necesare în fiecare caz în parte (cu exemplificări). În acelaşi mod sînt prezentate generatoarele de impulsuri şi cele electrice rotative. Un capitol special este consacrat prezentării pe larg a traductoarelor aerodinamice, hidrodinamice şi cu excentric.

Partea a III-a se referă la aparatajul tehnologic cu ultrasunete. Sînt arătate avantajele folosirii ultrasunetelor (cu frecvenţa între 5 şi 50 kHz) în procesele de dispersie, cînd se obţin emulsii stabile şi suspensii puternic dispersate, necesitînd un consum mult mai mic de energie electrică faţă de aparatele clasice folosite în acest scop, realizînd totodată şi o dispersare incomparabil mai avansată. Apropiat de acest domeniu este acela al degresării şi curăţării materialelor şi pieselor nemetalice şi metalice, precum şi cel al îndepărtării şi împiedicării formării pietrei în cazane şi a reziduurilor în anumite utilaje industriale. Sînt prezentate instalaţii şi utilaje folosite în industria sovietică pentru obţinerea emulsiilor, pentru împiedicarea formării crustelor în conducte, cazane şi reactoare.

Folosirea ultrasunetelor în domeniul filtrării asigură realizarea unui proces continuu, deoarece particulele solide oprite pe suprafaţa materialului filtrant nu se mai depun în strat compact, ci sînt dispersate, evitînd înfundarea filtrului, ceea ce măreşte considerabil productivitatea filtrelor. Însă acest capitol este prezentat foarte sumar în carte, deşi importanţa utilizării ultrasunetelor la filtrare este deosebit de mare. Sînt expuse pe larg băile cu ultrasunete utilizate în depunerile galvanice, unde procesele electrochimice sînt mult intensificate.

Ultrasunetele aplicate într-o serie de procese eterogene de prelucrare în fază lichidă (spălare, vopsire, tăbăcire, impregnare) au influenţat esenţial asupra proceselor fizico-chimice specifice ce au loc la limita de separare a fazelor — aşa numitele fenomene marginale. Mărimea şi proprietăţile stratului marginal determină trecerea substanţelor dintr-o fază în alta, deci viteza proceselor respective. Sub acţiunea vibraţiilor sonore straturile marginale se distrug, ceea ce duce la o intensificare a proceselor eterogene. Numeroasele tipuri de instalaţii folosite în acest scop sînt o mărturie a răspîndirii largi a ultrasunetelor în acest domeniu.

Un dezvoltat capitol se ocupă de aparatajul pentru găurirea şi sudarea metalelor şi a materialelor plastice cu ajutorul ultrasunetelor. Sudarea se bazează pe transformarea energiei undelor sonore în energie termică, cînd materialul plastic se înmoaie pe o grosime foarte mică, ceea ce la presare permite sudarea. Productivitatea operaţiei este mult mărită prin acest procedeu, realizîndu-se suduri rezistente, cu un consum redus de energie şi fără a modifica proprietăţile materialelor, indiferent de formă sau dimensiuni.

Un domeniu în care acţiunea ultrasunetelor este de neînlocuit este acela al coagulării aerosolilor (desprăfuiri de gaze), în care caz au loc o coagulare rapidă şi depuneri de aglomerări mari. În diverse instalaţii cu ultrasunete de fabricaţie sovietică pentru coagularea aerosolilor se utilizează în special traductoarele aerodinamice de tip sirenă. De asemenea, şi la uscarea materialelor solide pulverulente, care nu permit temperaturi ridicate de uscare, ultrasunetele au adus o contribuţie importantă la accelerarea procesului, datorită influenţei vibraţiilor acustice asupra limitei de separare gaz-fază solidă.

Ultima parte a cărţii este consacrată aparatelor cu ultrasunete pentru supraveghere, control şi măsurare, care, după modul de funcţionare şi obiect, se împart în următoarele grupe:

— măsurarea dimensiunilor geometrice ale corpurilor şi volumelor, bazate pe măsurarea timpului de trecere a unui impuls (sau de variaţie a amplitudinii sale), ceea ce dă posibilitatea determinării lungimii parcurse: nivelmetre, grosimetre etc.;

— măsurarea parametrilor unui mediu (densitate, viscozitate, temperatură) bazate pe măsurarea amortizării vibraţiilor proprii ale impulsului acustic într-un sistem oarecare: viscozimetre pentru măsurarea viscozităţii materialelor plastice şi cauciucurilor etc.;

— supravegherea şi controlul stării unui mediu (controlul desfăşurării reacţiilor chimice, al proceselor de polimerizare, cristalizare, al variaţiei stării de agregare etc.) bazate pe variaţia proprietăţilor acustice ale mediului (viteza, absorbţia şi reflecţia-refracţia sunetelor). Aparatele respective pot înregistra variaţiile direct în curentul de lichid, ceea ce permite automatizarea proceselor. Tot în această grupă intră şi debitmetrele cu ultrasunete care pot măsura debitele şi viteza de trecere a fluidelor independent de variaţiile de temperatură, compoziţia fluidului şi alţi factori. Ar fi fost foarte necesar ca aparatele din grupa 2 şi 3 să fi fost prezentate mult mai pe larg, deoarece unele sînt expuse succint sau informativ, iar altele foarte amănunţit (debitmetrele).

Ultimul capitol al cărţii este consacrat aparatelor cu ultrasunete pentru analiza gazelor şi determinarea concentraţiei lor de praf, care au mari perspective de utilizare industrială.

Cartea prezintă interes pentru ingineri şi tehnicieni din domenii foarte diferite, deoarece pune la dispoziţia celor interesaţi un bogat material documentar la nivel superior în legătură cu ultrasunetele, a căror aplicare reprezintă o tehnică modernă.

Metoda cromatografică în biologia vegetală. Biblioteca Analelor romîno-sovietice, nr. 4, 1962, 160 p.

Analiza cromatografică capătă un cîmp tot mai larg de aplicaţii. Culegerea de traduceri sovietice referitoare la aplicaţiile cromatografiei în biologia vegetală indică o serie de probleme care nu sînt specifice numai acestei discipline ştiinţifice.

P. M. Semeakin face o trecere în revistă a căilor de dezvoltare a analizei cromatografice şi asupra posibilităţilor clasificării metodelor cromatografice.

Ocupîndu-se de problema electrozilor din răşinile schimbătoare de ioni, E. A. Materova şi F.A. Belinskaia studiază comportarea membranelor din diferiţi cationiţi în formă de H— şi Na— în soluţie de clorură de sodiu şi acid clorhi-

dric. Autorii comunică rezultatele experimentale obținute.

M. Bokuceava și N.I. Skobeleva publică un referat privind determinarea compoziției glucidelor prin metoda cromatografică pe hîrtie, utilizînd densimetrul fotoelectric sistem Șipalov.

Cromatografia cantitativă a hidraților de carbon (mono-, di și oligozaharidelor), a produselor de hidroliză a amidonului, celulozei și altor polimeri capătă o răspîndire tot mai largă. O.A. Pavlinova descrie o metodă de determinare cantitativă a zaharurilor. Metoda constă în cromatografierea pe hîrtie, eluarea și colorimetrarea ulterioară a zaharurilor cu reactivul antronic.

O. K. Orlova și E. P. Romenskaia comunică date experimentale asupra cromatografiei circulare pe hîrtie aplicată la separarea și identificarea monozaharidelor metilate. Metoda recomandată de autori prezintă o substanțială reducere de timp față de metoda cromatografică ascendentă.

Urmărind problema separării cromatografice a produselor metabolice în fracțiuni, K. S. Skolnik și colaboratorii stabilesc că prin intermediul dizolvantului piridină - acetonă - propanol - amoniac - trilon se poate separa fracțiunea zaharurilor nu numai de aminoacizi, ci și de acizi organici și de esteri fosforici, adică se poate obține dintr-o dată pe o singură cromatogramă fracțiunea pură de zaharuri.

Într-un studiu referitor la cromatografia pe hîrtie a acizilor organici, M. Fateeva trece în revistă tipurile de cromatograme, aparatajul necesar, calitatea hîrtiei, alegerea solventului, substanțele revelatoare.

B. P. Smirnov propune o metodă de cromatografie cantitativă pe hîrtie hidrofilizată a acizilor grași superiori sub formă de esteri metilici cu radioautografierea ulterioară a cromatogramelor și prelucrarea planimetrică a curbelor fotometrice. Metilarea acizilor grași se face cu ajutorul diazometanului.

Este publicat de asemenea un articol referitor la cromatografia pe hîrtie a acizilor grași superiori cu ajutorul ureei de E. K. Alinova.

A. S. Hahlov și Ci-Cean-Ti publică concluziile asupra aplicării metodei de repartiție în contracurent la separarea dinitrofenilderivaților α-aminoacizilor. În cazul unei cantități reduse de dinitrofenilderivați ai α-aminoacizilor, metoda preconizată dă un grad avansat de precizie.

În cadrul culegerii mai sînt publicate următoarele lucrări: «*Folosirea electroforezei pe hîrtie pentru controlul omogenității proteinelor din semințe*» de I. I. Gofman și colaboratorii; «*Studiul acumulării și transformării protoclorofilidului din planta verde prin metoda radiocromatografiei cu suport*» de A. A. Slîk și colaboratorii; «*Determinarea cantitativă a catehinelor la separarea lor prin metoda cromatografiei pe hîrtie*» de M. N. Zaprometov.

NEFTEHIMIIA
3, nr. 1, 1963

În studiul intitulat «**Obținerea α-olefinelor C_8-C_{12} prin deshidratarea alcoolilor primari**», L. H. Freidlin, V. Z. Sarf, E. F. Litvin și Z. T. Tuhtamuratov au urmărit determinarea condițiilor optime de deshidratare a alcoolilor primari normali C_8-C_{12} în prezența catalizatorilor Al_2O_3 și fosfat de calciu trisubstituit. Conținutul total de olefine s-a determinat prin metoda bromometrică și cromatografia de repartiție gaz-lichid. Experiențele au arătat că prin deshidratarea alcoolilor primari normali, în prezența catalizatorului fosfatic, se obțin α-olefine C_8-C_{12} de înaltă puritate (97—98%) similare celor obținute prin piroliza acetaților alcoolilor respectivi.

Urmărind **Studiul caracteristicilor fizico-chimice ale izomerilor din seria biciclo-(2,2,1)-heptenei**, A.F. Plate și E. M. Milvițkaia au arătat că prin condensarea directă a ciclopentadienei cu etilena, în prezența catalizatorilor aluminosilicatici, se poate obține nortriciclena.

În articolul intitulat «**Izomerizarea hidrocarburilor din seria biciclo-(2,2,1)-heptenei în prezența silicagelului**» se prezintă rezultatele studierii reacțiilor de izomerizare a biciclo-(2,2,1)-heptenei și 2-metilbiciclo-(2,2,1)-heptenei-5 în contact cu SiO_2. La temperatura camerei, prin izomerizarea biciclo-(2,2,1)-heptenei, se obține nortriciclena cu o puritate de 97—98%, această reacție putînd fi recomandată în scopuri preparative.

Prin izomerizarea 2-metilbiciclo-(2,2,1)-heptenei-5 se obține metilnortriciclenă 2-metilenbiciclo-(2,2,1)-heptan și o cantitate mică (3—5%) de 1-metilbiciclo-(2,2,1)-heptenă-2.

După o succintă prezentare a metodelor descrise în literatura de specialitate pentru obținerea alchilciclohexenelor, N. M. Nazarova, L. H. Freidlin, R. N. Șafran și G.A. Loghinov descriu în studiul intitulat «**Alchilarea ciclohexenei cu etilenă la temperaturi și presiuni ridicate**» parametrii optimi de alchilare a ciclohexenei cu etilenă, și anume: temperatura: 400 — 450°C, presiunea: 100—200 atm, catalizator: cuarț. În aceste condiții, randamentul de monoetilciclohexene atinge 50% (raportat la etilenă).

Se fac unele considerații asupra mecanismului acestei reacții.

Se prezintă caracteristicile fizico-chimice principale ale etilciclohexenelor obținute. Pentru clarificarea cineticii și mecanismului procesului de sinteză a combinațiilor organice din CO și H_2 pe catalizatori de fier topiți prezintă o deosebită importanță determinarea regulilor cinetice ale reacțiilor componenților amestecului reactant cu substanța catalizatorului.

În lucrarea intitulată «**Mecanismul reacției de carburare a catalizatorilor de fier topiți pentru sinteza din CO și H_2**», A. I. Rozovski, M. M. Birinkovici, A. A. Ivanov, L. G. Liberov, V. K. Butinghin, Iu. B. Kagan, Iu. B. Krinkov și A. N. Bașkirov au studiat reacția oxidului de carbon cu catalizatorul de fier tratat cu promotor.

În urma cercetării mecanismului de carburare a catalizatorilor de fier topiți prin metoda cinetică și cu ajutorul izotopului radioactiv ^{14}C s-a precizat natura fazelor limitative în diferite etape ale procesului.

USPEHI HIMII
32, nr. 3, 1963

În ultimii ani, în urma studierii detaliate a diferitelor procese de polimerizare, s-a stabilit că, alături de reacțiile principale, are loc o serie de reacții secundare, la care participă lanțurile de polimer nou formate.

Acestei probleme îi este consacrat articolul lui L. M. Pîrkov și S. Ia. Frenkel, intitulat «**Reacții secundare în polimerizarea prin radicali**». Se discută diferitele tipuri de reacții secundare (distrucția catenelor polimere, schimbul intercatenar, transferul catenei cinetice către polimer, urmat de creșterea catenei laterale, reticularea macromoleculelor la polimerizarea liniară), precum și metodele de înregistrare și studiere a acestor reacții-metoda repartiției moleculargravimetrice (RMG) și studiul reacțiilor secundare în sisteme-model.

În literatura de specialitate din ultimii ani s-au publicat numeroase cercetări asupra unei noi clase de compuși care au în compoziția lor grupele NF sau NF_2. Articolul «**Chimia unor fluoruri anorganice de azot**» de A. V. Pankratov constituie o monografie asupra chimiei principalelor fluoruri de azot (tetrafluorhidrazina, difluordiazina și izomerii săi, difluoramina, clordifluoramina, azida de fosfor).

Se prezintă pentru fiecare dintre acești compuși considerații asupra structurii cristaline, metodele de sinteză uzuale și proprietățile fizico-chimice cele mai importante.

UKRAINSKII HIMICESKII JURNAL
29, nr. 4, 1963

În literatura de specialitate există numai puține lucrări publicate asupra comportării tetraclorurii de germaniu în soluții alcoolice. Lucrarea intitulată «**Solvoliza tetraclorurii de germaniu în etanol**» (F.D. Sevcenko și L. A. Kuzina) are drept scop caracterizarea cantitativă a procesului de solvoliză a $GeCl_4$ în etanol la 25°C, care este reversibil și are loc în trepte. În cercetarea acestui proces, autorii au folosit determinări potențiometrice și conductometrice. Experiențele efectuate au arătat că solvoliza $GeCl_4$ depinde de concentrația soluției.

S-au determinat valorile aproximative ale constantelor diferitelor trepte de solvoliză, cu ajutorul curbei de solvoliză.

În articolul autorilor G.A. Emelianenko, G. G. Simulin și E. Ia. Baiberova, intitulat «**Electrodepunerea cuprului din soluții de sulfați la densități mari de curent**», se expun rezultatele studiului oscilografic al depunerii electrolitice a cuprului din soluții de

sulfaţi cu ajutorul oscilogramelor potenţial—timp.

S-a constatat că în perioada iniţială depunerea cuprului este însoţită de polarizare electrochimică. La densităţi de curent superioare densităţii-limită a curentului de difuziune se produce în timp trecerea într-un domeniu unde procesul este controlat de fenomenele de difuziune şi are loc cu formarea pulberii de cupru pe suprafaţa electrodului.

Pe baza reacţiilor de condensare a eterului α-cloretilbutilic cu benzenul, descrise în literatura de specialitate, K. A. Kormev, V. A. Srubovici E. V. Mozdor şi G. V. Cernia[illegible] i au studiat comportarea hidrocarburilor aromatice policiclice în scopul obţinerii eterilor corespunzători, ai alcoolilor aromatici secundari (« **Condensarea eterului α-cloretilbutilic cu naftalina, acenaftenul şi fenantrenul** »). Reacţiile s-au efectuat în solvenţi de tipul sulfurii de carbon, clorurii de metilen, dicloretanului, nitrobenzenului, metacrilatului de metil etc. Experienţele au arătat că în prezenţa clorurii de aluminiu se formează produşi de condensare cu greutate moleculară redusă. În cazul naftalinei, substituţia are loc în poziţiile 1 şi 4. Condensarea nu se produce în mediu de acetat de etil şi metacrilat de metil.

Procesele de oxidare a ionilor manganului bivalent în acid clorhidric au fost relativ puţin studiate pînă în prezent, datorită dificultăţilor întîmpinate la determinarea celor doi oxidanţi — clorura superioară de mangan şi clorul dizolvat.

V. N. Lisov descrie în articolul « **Determinarea manganului oxidat şi a clorului în soluţiile de acid clorhidric** » o metodă rapidă de dozare a celor doi agenţi oxidanţi, prezenţi concomitent în soluţie. Analiza se bazează pe extracţia clorului dizolvat cu CCl_4 şi determinarea separată a oxidanţilor prin reacţia cu iodura de potasiu. Iodul separat se extrage cu CCl_4 şi se fotocolorimetrează.

S-a stabilit posibilitatea aplicării titrării potenţiometrice directe a soluţiilor de cloruri superioare de mangan cu o soluţie de sare Mohr.

VESTNIK LENINGRADSKOVO UNIVERSITETA

Seriia fiziki i himii **18**, nr. **1**, 1963

Pe exemplul sesquioxizilor B_2O_3, Al_2O_3 etc., s-au stabilit particularităţile caracteristice ale influenţei oxizilor de vitrifiere asupra proprietăţilor electrodice ale sticlelor. M. M. Şulţ, V. S. Bobrov şi I. S. Buhareva au studiat influenţa TiO_2 asupra comportării electrodice a sticlelor alcalino-silicatice. Rezultatele acestui studiu formează subiectul articolului intitulat « **Proprietăţile electrodice ale sticlelor cu conţinut de bioxid de titan** ».

Comportarea acestor sticle cu TiO_2 s-a cercetat în sistemele de tipul M_2O-TiO_2-SiO_2 în care M_2O este Na_2O sau SiO_2: S-a constatat că TiO_2 acţionează ca un oxid de vitrifiere. Introducerea lui în sticle este însoţită de formarea unor grupe acide de tărie diferită. La un conţinut ridicat de alcalii, fracţiunea grupelor puternic acide creşte şi nivelează influenţa grupelor slab acide $\rangle$Si—O—H asupra comportării electrodice a sticlei.

În articolul intitulat « **Dependenţa proprietăţilor electrodice ale sticlelor de structura lor** », M. M. Şulţ discută influenţa diferiţilor oxizi de vitrifiere şi de modificare asupra structurii sticlelor. Cercetările efectuate permit stabilirea unor noţiuni noi pentru explicarea influenţei compoziţiei sticlelor asupra stabilităţii lor chimice şi conductibilităţii electrice. Aceste proprietăţi, ca şi comportarea lor electrodică reflectă starea energetică a componenţei mobile a structurii sticlei, adică starea ionilor metalelor alcaline şi a ionilor de hidrogen.

VÎSOKOMOLEKULIARNÎIE SOEDINENIIA

nr. **3** şi **4**, 1963

S. A. Adîlov, D. D. Ilina, B. A. Krenţel şi M. V. Şişkina: **Reacţia polietilenei clorurate cu amine şi amoniac.** Introducerea atomilor de clor în macromolecula poliolefinelor oferă noi posibilităţi de obţinere a unei serii de substanţe polimere, avînd în vedere că clorul astfel introdus poate reacţiona cu alţi atomi sau grupe de atomi. O astfel de reacţie o constituie substituţia clorului cu grupa aminică.

Studiind reacţia dintre polietilena clorurată şi anilină, di-*n*-butilamină sau soluţii apoase de amoniac, autorii au constatat că în toate aceste cazuri, pe lîngă reacţia de aminare, are loc şi o dehidroclorurare cu formare de legături C=C.

O particularitate interesantă a acestui proces o constituie faptul că polimerii astfel obţinuţi păstrează structura cristalină a polietilenei iniţiale.

A. M. Poliakova, A. A. Saharova, E. A. Cernîşev, T. L. Krasnova, V. V. Korşak, şi A. D. Petrov: **Studiul polimerizării derivaţilor organo-metalici ai stirenului.** În această lucrare autorii urmăresc influenţa presiunii asupra procesului de polimerizare a derivaţilor organometalici ai stirenului cu formula $R_3M^{IV}C_6H_4CH{=}CH_2$ în care $R{=}CH_3$ sau C_2H_5, iar M^{IV} = Si, Sn sau Ge.

Polimerizarea a fost efectuată la temperatura de 80°C, în prezenţa azo-izobutironitrilului, stabilindu-se structura şi proprietăţile polimerilor obţinuţi.

Este interesant de remarcat faptul că natura radicalului legat de atomul metalului influenţează sensibil procesul de polimerizare. Astfel, viscozitatea politrimetilstanilstirenului este de aproximativ de două ori şi jumătate mai mare decît cea a politrietilstanilstirenului.

L. P. Mejirova, Z. Smigasevici, A. P. Şeinker şi A. D. Abkin: **Mecanismul carbanionic de polimerizare sub influenţa razelor gamma.** Studiind polimerizarea nitrilului acrilic şi copolimerizarea acestuia cu stirenul şi metacrilatul de metil, sub influenţa radiaţiilor gamma, autorii au stabilit că aceste procese decurg la temperaturi joase numai în solvenţi donori de electroni.

Procesul de copolimerizare a nitrilului acrilic cu stirenul este puternic influenţat de temperatură.

Astfel, la temperaturi joase se formează sub influenţa radiaţiilor gamma polimeri cu un conţinut mai mare de nitril acrilic, pe cînd la temperaturi obişnuite (în jur de 0°C) se formează o compoziţie azeotropă, caracteristică pentru copolimerizarea radicalică a acestor monomeri.

T. A. Tutorski, V. V. Markov, L. P. Fomina, V. B. Belianin şi B. A. Dogadkin: **Studiul ciclizării cauciucului natural în soluţii fenolice.** Ciclocauciucul se foloseşte pe scară largă ca liant pentru protecţiile anticorosive, pentru coloranţii folosiţi în tipografie şi ca adeziv.

În acest studiu autorii se ocupă atît de cinetica şi mecanismul ciclizării poliizoprenului natural şi sintetic cît şi de proprietăţile mecanice ale ciclocauciucurilor obţinute.

Ciclizarea cauciucului poliizoprenic a fost efectuată în mediu de fenol în prezenţa pentaoxidului de fosfor folosit drept catalizator.

Gradul de nesaturare al ciclocauciucului obţinut, stabilit cu ajutorul reacţiei cu acid perbenzoic, este de ~ 25% faţă de această valoare a cauciucului iniţial.

B. A. Krenţel. şi G. E. Semenido, şi D. E. Ilina: **Distrucţia termică a polipropilenei clorurate.** Studiul distrucţiei termice a polipropilenei clorurate a fost efectuat pentru polimeri cu un conţinut diferit de clor (între 3 şi 75,25%) şi pentru diferite temperaturi (100—250°C).

Pînă la 238°C are loc numai reacţia de dehidroclorurare a polipropilenei clorurate, pe cînd la temperaturi mai ridicate, pe lîngă dehidroclorurare, are loc şi ruperea legăturilor C—C din lanţul polimer.

În ceea ce priveşte influenţa conţinutului de clor din polimer asupra stabilităţii termice a acestuia, autorii au stabilit că la un conţinut de clor de aproximativ 45%, ceea ce corespunde unei substituţii complete a hidrogenului de la atomii terţiari de carbon, polimerul se degradează cel mai uşor.

Se propune un mecanism al acestui proces de dehidroclorurare.

JURNAL OBŞCEI HIMII

nr. 3, 1963

L. M. Kogan şi N. P. Ignatova: **Iniţierea reacţiei de clorurare avansată a butanului şi a derivaţilor săi clorurati cu ajutorul butenei şi butadienei.** Se ştie că reacţia de clorurare decurge cu atît mai greu cu cît molecula supusă clorurării conţine un număr mai mare de atomi de clor.

Aşa se explică dificultatea obţinerii hidrocarburilor policlorurate în comparaţie cu monoclorderivaţii respectivi.

La clorurarea butenei şi butadienei în fază lichidă, fără introducerea vreunui

adaos în masa de reacţie, autorii au arătat că se formează policlorbutani cu acelaşi conţinut de clor, ca şi în cazul clorurării butanului în prezenţă de porofor, iar la clorurarea butanului în prezenţă de butenă sau butadienă se obţin iarăşi policlorbutani în absenţă de porofor.

Se presupune că în aceste reacţii hidrocarburile nesaturate iniţiază formarea atomilor de clor, care, la rîndul lor, iniţiază procesul înlănţuit de clorurare.

A. L. Klebanski, I. M. Dolgopolski şi Z. F. Dobler: **Combinaţiile complexe ale acetilenei cu CuCl—NH_4Cl.** Autorii au pus la punct o metodă pentru separarea combinaţiilor complexe, care se formează la saturarea cu acetilenă a soluţiei de CuCl—NH_4Cl, stabilind totodată compoziţia lor: $2C_2H_2.6CuCl.3NH_4Cl$. Aceasta nu variază decît foarte puţin în raport cu concentraţia şi cantităţile relative de CuCl şi NH_4Cl din soluţie.

Sînt redate de asemenea o serie de argumente pe baza cărora se poate trage concluzia că legătura dintre acetilena şi atomul central de cupru este de tipul coordinativ (dipolar).

I. M. Dolgopolski şi I. V. Trenke: **Reacţia de adiţie a acidului clorhidric la vinilacetilenă.** Studiul reacţiei dintre acidul clorhidric şi vinilacetilenă efectuat în soluţii de diferite cloruri de metale a arătat că numai clorura de cupru activează această adiţie, preferenţial în direcţia formării 2-clorbutadienei-1,3.

Autorii propun totodată un mecanism al hidroclorurării vinilacetilenei, bazat pe formarea intermediară a unor combinaţii complexe ionizate din clorura cuproasă, vinilacetilena şi acidul clorhidric.

Metode de analiză a substanţelor foarte pure şi a monocristalelor
nr. 1, 1962 fasc. I, red. resp. U. P. Adamovici

Revista este editată de Institutul unional de cercetări ştiinţifice pentru monocristale, materiale de scintilaţie şi compuşi chimici deosebit de puri din Harkov şi cuprinde două părţi.

Prima parte (partea generală) cuprinde o culegere de articole de sinteză, atît asupra operaţiilor pregătitoare: purificarea reactivilor, pregătirea materialului pentru analiză, concentrarea microimpurităţilor, cît şi asupra celor mai importante metode de analiză a substanţelor de înaltă puritate: colorimetria şi spectofotometria (A. B. Blank), analiza prin luminiscenţă (P.R. Pantaler, N. B. Timofeeva), analiza spectrală de emisie (E.S. Zolotoviţkaia), polarografia amalgamelor (G. H. Babici), metode amperometrice de analiză (A. M. Bulgakova, N. P. Zaliubovskaia), metode cinetice de analiză (R. A. Geiţ) şi prelucrarea rezultatelor analizei (A. B. Blank).

Reţine atenţia în special capitolul care se ocupă cu metodele cinetice de analiză, din cauza sensibilităţii lor extrem de ridicate (10^{-9}—10^{-14} g/ml) şi a bibliografiei bogate, aduse la zi.

Trebuie menţionat de asemenea şi capitolul care se ocupă de prelucrarea rezultatelor analizei, deoarece indică procedeul de calcul al ecuaţiilor curbelor de etalonare prin metoda celor mai mici pătrate, înlăturînd astfel erorile grosiere inerente trasării grafice a acestor curbe.

În partea a doua este descrisă o serie de metode de analiză: determinarea cuprului, nichelului, fierului şi manganului în halogenurile metalelor alcaline şi în unele fluoruri (A. B. Blank, A. M. Bulgakova, N. T. Sizonenko), determinarea potasiului în sărurile de sodiu (E. S. Zolotoviţkaia), determinarea conţinutului total de plumb, zinc, cobalt, cadmiu în halogenuri de metale grele (A.M. Bulgakova, A. K. Huhrianski, G. Ia. Antipova), determinarea taliului în ioduri de metale alcaline (R. A. Geiţ, A. M. Volkova), determinarea plumbului pînă la $5.10^{-5}\%$ în halogenuri de metale alcaline (G.A. Babici, V. A. Naumenko, A. M. Bulkakova), analiza sulfurilor şi seleniurilor de cadmiu şi zinc (R. P. Pantaler ş.a.).

După cum se vede, lucrarea se ocupă de una dintre problemele de bază ale obţinerii substanţelor deosebit de pure, a căror analiză ridică probleme dificile şi complexe.

Lucrarea constituie un îndreptar preţios pentru chimiştii analişti, atît prin metodele descrise cît şi prin indicaţiile bibliografice bogate asupra problemelor din acest domeniu.

Academia Republicii Populare Romîne, Institutul de studii romîno-sovietic:
Radiaţiile radioactive în chimia macromoleculelor
Biblioteca analelor romîno-sovietice, seria tehnică, nr. 7—8, 1962

Efectele radiaţiilor radioactive în diverse domenii au constituit o preocupare generală în ultimul deceniu, ceea ce explică volumul enorm de publicaţii consacrate acestor probleme. Pentru a pune în curent largi cercuri de specialişti din ţară cu realizările din ultima vreme legate de efectele radiaţiilor asupra macromoleculelor, Institutul de studii romîno-sovietic a întocmit un volum care cuprinde mai multe articole traduse din literatura sovietică şi un amplu articol, scris de un autor romîn, care reprezintă singur cam o jumătate din întregul material publicat.

Intitulat « Radiaţiile radioactive în chimia macromoleculelor » articolul lui Gh. Furnică reprezintă o trecere în revistă a tuturor problemelor abordate de numeroşi cercetători pentru a studia efectele acestor radiaţii atît asupra polimerilor sintetici, cît şi asupra celor naturali. Pentru a analiza acţiunea radiaţiilor asupra macromoleculelor (care se atribuie deplasării atomilor, proceselor de ionizare şi excitare), autorul examinează reticularea polimerilor, modificarea stării cristaline a macromoleculelor şi degradarea acestora sub influenţa radiaţiilor. Aceste procese decurg prin ruperea legăturilor chimice, prin formarea de duble legături şi de macroradicali, simultan avînd loc procese de izomerizare. Sub titlul « Protecţia macromoleculelor » autorul analizează energia necesară declanşării fiecăruia dintre procesele amintite, subliniind efectul protector al nucleului benzenic, în cazul efectului direct al radiaţiilor, precum şi al substanţelor protectoare, în cazul efectului indirect. Acţiunea radiaţiilor asupra macromoleculelor sintetice este prezentată în mod deosebit, subliniindu-se efectul asupra polietenei, poliizobutenei, polistirenului, polimetacrilatului de metil, halogenurilor de polivinil, poliamidelor etc. Printre macromoleculele naturale asupra cărora s-a studiat acţiunea radiaţiilor sînt polizaharurile, proteinele, enzimele, acizii nucleici şi nucleoproteidele. Importanţa polimerizării sub acţiunea radiaţiilor a justificat consacrarea a numeroase studii acestui subiect. Autorul prezintă diverse mecanisme de polimerizare sub acţiunea radiaţiilor, în cazul a diferitor monomeri în mediu omogen sau neomogen, de polimerizare în stare solidă sau în soluţie. Lucrarea se încheie cu o bogată bibliografie cuprinzînd 327 de referinţe bibliografice.

Cele 18 lucrări traduse au ca obiect acţiunea radiaţiilor asupra diferiţilor polimeri şi răşini cationitice, studiul mecanismului de polimerizare sub acţiunea radiaţiilor şi grefarea radiativă o polivinilpirolidonei pe seminţele de grîu.

Deşi polietena este polimerul asupra căruia s-a studiat cel mai detaliat acţiunea radiaţiilor, în articolele prezentate se aduc date noi referitoare la rolul reacţiilor radicalice în tranformările chimice radiative ce se produc în polietenă.

Cele trei articole consacrate politetrafluoretenei iradiate se ocupă de studiul reacţiilor radicalilor liberi ce au loc în acest caz.

Lucrările consacrate mecanismului de polimerizare sub acţiunea radiaţiilor cuprind studiul mecanismului carboionic în cazul polimerizării izobutenei şi stirenului, metacrilatului de metil şi stirenului, acrilonitrilului şi stirenului, sub acţiunea radiaţiilor γ, precum şi studiul mecanismului prin ion carboniu.

Acţiunea radiaţiilor a mai fost studiată asupra polietilentereftalatului, celulozei, polistirenului şi polifenilacetilenei.

Lucrările consacrate studiului acţiunii unui flux de electroni acceleraţi asupra răşinii cationice KU—2 prezintă un interes deosebit, deoarece s-a constatat mai de mult marea stabilitate faţă de radiaţia răşinii polistirensulfonice.

Aceasta explică cercetările dezvoltate efectuate în acest domeniu pentru a cunoaşte mecanismele posibile în cazul iradierii în aer, în apă sau în soluţii apoase de acizi. Din lucrările prezentate rezultă că stabilitatea cationitului KU—2 depinde de cantitatea de divinilbenzen din copolimer şi de forma ionică a răşinii, prezenţa moleculelor de apă avînd un

rol determinant în procesele de descompunere a rășinii.

Bogatul și variatul material prezentat în acest volum constituie o prețioasă documentare pentru cei interesați.

H. KURTH:

Chemische Unkrautbekämpfung (Combaterea buruienilor pe cale chimică), ediția a 2-a prelucrată, VEB Gustav Fischer, Verlag Jena, 1963, 1 vol., 165 × 250 mm, 302 p., 109 fig. și 37 tabele.

Ierbicidele au devenit din ce în ce mai mult un prețios auxiliar pentru cultura solului. Aplicarea lor în mod judicios pe ogoare, livezi, grădini etc. necesită însă cunoștințe fundamentale în acest domeniu.

În literatura de specialitate mondială există un număr foarte mare de publicații referitoare la problema ierbicidelor. Este meritul autorului lucrării prezente, un bun specialist în acest domeniu, ca teoretician și practician, că a știut să valorifice — trăgînd concluzii juste — atît bogata documentare existentă cît și experiența acumulată, în special în ultimii ani, în R.D.G.

Întrucît aplicarea cu succes a mijloacelor chimice de combatere a buruienilor include cunoștințe despre buruieni și biologia lor, primul capitol al cărții este rezervat considerațiilor biologice și ecologice asupra buruienilor, dăunărilor produse de buruieni și măsurilor generale de combatere a acestora. De-abia în capitolele următoare este tratată combaterea pe cale chimică a buruienilor.

Selectivitatea ierbicidă este o problemă deosebit de importantă la aplicarea ierbicidelor, știind că se cere de la un ierbicid să distrugă cît mai eficient buruienile, dar nu plantele de cultură, pe lîngă faptul că nu trebuie să aibă acțiune dăunătoare pentru om și animale. De aceea s-a pus accent pe abordarea acestei probleme, pentru ca în lumina ei să fie tratate în continuare diferitele categorii de ierbicide. Din acest motiv, autorul a preferat să clasifice ierbicidele după modul de aplicare și acțiunea lor, considerînd că o asemenea clasificare este mai utilă decît clasificarea pe baza înrudirii după natura chimică a substanțelor active. După planul ales, adică după împărțirea ierbicidelor în agenți cu acțiune selectivă și agenți cu acțiune generală sau totală, se prezintă cei mai importanți reprezentanți ai diferitelor tipuri de ierbicide făcînd parte din aceste categorii. Ierbicidele selective mai sînt grupate, la rîndul lor, în: îngrășăminte cu acțiune ierbicidă, ierbicide cu acțiune asupra creșterii buruienilor, ierbicide care nu manifestă acest caracter. Descrierile conțin indicații speciale referitoare la chimia, modul de acțiune și aplicarea diferitelor ierbicide. La sfîrșitul acestui articol, care cuprinde circa o cincime din carte, se dau cîteva indicații referitoare la amestecarea ierbicidelor între ele, precum și a ierbicidelor cu fungicide, insecticide și îngrășăminte.

Un alt capitol, foarte dezvoltat, este consacrat combaterii speciale a buruienilor cu mijloace chimice, în care se indică ce ierbicide sînt eficace în cazul diferitelor culturi de plante: cereale, plante de nutreț, plante textile, legume, arbori fructiferi, culturi speciale, plante de ornamentație, păduri etc. În continuare se prezintă posibilitățile de combatere cu ierbicide a cîtorva tipuri de buruieni. Este o aplicație în practică a celor prezentate în capitolul precedent. Pentru ușurarea orientării asupra posibilităților de aplicare a ierbicidelor la culturi de plante și asupra posibilităților de combatere a buruienilor, s-au clasificat plantele de cultură după grupe, iar buruienile după ordinea alfabetică a denumirii lor botanice.

Dezvoltarea vertiginoasă a combaterii buruienilor cu mijloace chimice este favorizată în special de faptul că nu necesită investiții speciale pentru utilaje, întrucît aparatele de combatere a dăunătorilor existente în agricultură sînt adecvate atît pentru aplicarea antidăunătorilor chimici cît și pentru ierbicide chimice.

Întrucît, însă, unele dintre procedeele aplicate pentru antidăunători nu sînt adecvate în cazul ierbicidelor — de exemplu procedeul de formare a ceții —, într-un capitol aparte al cărții se prezintă pe scurt tehnica și utilajul folosit la aplicarea ierbicidelor.

În anexă sînt trecute o serie de tabele valoroase, ca, de exemplu, tabela cu numele, prescurtarea și formula structurală a unor ierbicide, tabela cu posibilitățile de aplicare a unor ierbicide importante, tabela referitoare la reacția unor buruieni de pe ogoare față de cîteva ierbicide importante sau tabela cu stabilitatea ierbicidelor în soluri argiloase la precipitații reduse în timpul verii în climaturi moderate.

Bibliografia vastă de la sfîrșitul volumului conține indicații din literatura mondială pînă în 1961, ca o prețioasă completare a textului.

Prin modul de tratare și prezentare, lucrarea este interesantă pentru specialiștii ce lucrează în domeniul ierbicidelor.

N. A. DORONIN:

Calciul (Kalții)
Moscova, Gosatomizdat, 1962, 192 p.

În ultimii ani a avut loc o dezvoltare intensă a tehnologiilor de producere a calciului metalic. Aceasta se datorește în primul rînd creșterii producției de metale rare (zirconiu, titan, tantal, toriu, uraniu etc.), care implică folosirea calciului drept agent reducător (procedeul calcotermic), precum și creșterii producției de oțeluri aliate și fonte, care folosesc calciul drept reducător și dezoxidant. În lumina noilor cerințe ale tehnicii, autorul prezintă monografia «Calciul», lucrare de sinteză, axată în primul rînd pe procedeele tehnologice moderne aplicate în industria acestui element.

Începînd cu prezentarea surselor de materii prime (carbonații de calciu — calcarul, creta și marmura), autorul trece apoi la descrierea tehnicii de lucru și a utilajelor folosite pentru obținerea varului nestins (a oxidului de calciu).

În capitole distincte sînt expuse apoi: «Chimia calciului și a compușilor lui» și «Obținerea clorurii de calciu anhidre». Capitolele următoare cuprind procedeele tehnologice folosite pentru producerea calciului metalic (electroliza topită a clorurii de calciu, electroliza clorurii de calciu în celule cu catod lichid, reducerea termică, disocierea carbidului). Sînt arătate apoi procedeele de perspectivă, apreciate ca avînd importanță pentru dezvoltarea viitoare a tehnologiei calciului. Dat fiind faptul că tehnica metalelor rare impune folosirea calciului de înaltă puritate, un capitol special este consacrat acestei probleme.

În final sînt indicate normele privind depozitarea calciului metalic și securitatea muncii în industria acestui element.

REVISTA DE CHIMIE organ al Ministerului Industriei Petrolului și Chimiei și al Consiliului Național al Inginerilor și Tehnicienilor din R.P.R. (C.N.I.T.). Redacția: București, str. Ion Ghica nr. 3, Raion Tudor Vladimirescu, telefon 16.78.78 și 13.52.23. Revista este editată de Centrul de documentare al industriei petrolului și chimiei. Abonamentele pentru biblioteci, cabinetele tehnice, individuale se pot achita în numerar sau în contul nostru de virament: Centrul de documentare al industriei petrolului și chimiei — Sectorul publicațiilor tehnice, telefon 14.72.10/176. Bd. N. Bălcescu nr. 16. Raionul 30 Decembrie, cont 136—402—17 B.R.P.R. Filiala 30 Decembrie București. Tarif pentru întreprinderi: lei 160 anual. Tarif pentru abonamentele individuale: lei 30 anual. Prețul unui exemplar: lei 5. Taxele poștale plătite în numerar, conform aprobării D.G.P.Tc. nr. 560/11 759/1962.

Tiparul executat la întreprinderea poligrafică «Arta Grafică», Calea Șerban Vodă, nr. 133—135, București.

REACTIVUL

produce:

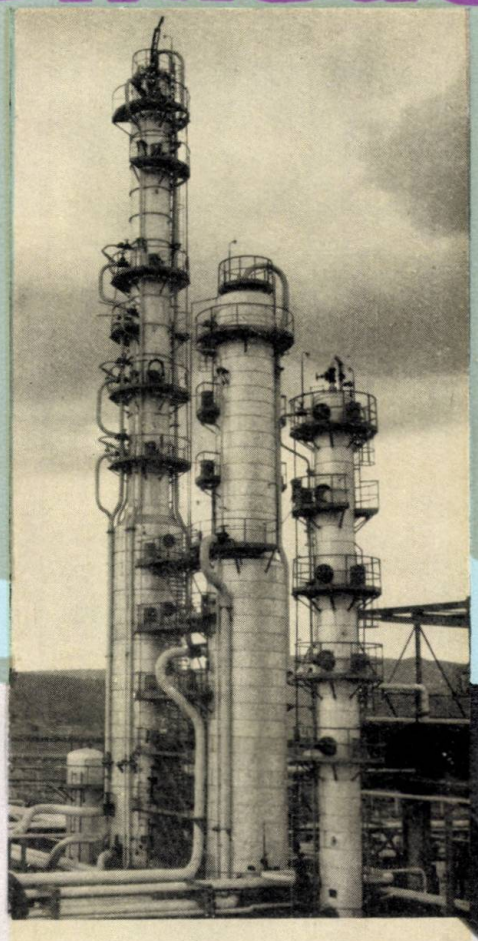
- **SUBSTANŢE CHIMICE PENTRU ANALIZE DE LABORATOR**
- **REACTIVI ANALITICI SPECIALI**
- **SOLUŢII VOLUMETRICE**
- **REACTIVI PENTRU ANALIZE CLINICE**
- **SUBSTANŢE CHIMICE DE CALITATE PENTRU SECTORUL:**
  - **AGRICOL**
  - **ALIMENTAR**
  - **FARMACEUTIC**
  - **CHIMIC**

PENTRU INFORMAȚII ȘI SUGESTII SCRIEȚI PE ADRESA:

„REACTIVUL"
STR. PUCHENI Nr. 42 RAIONUL LENIN - BUCUREȘTI

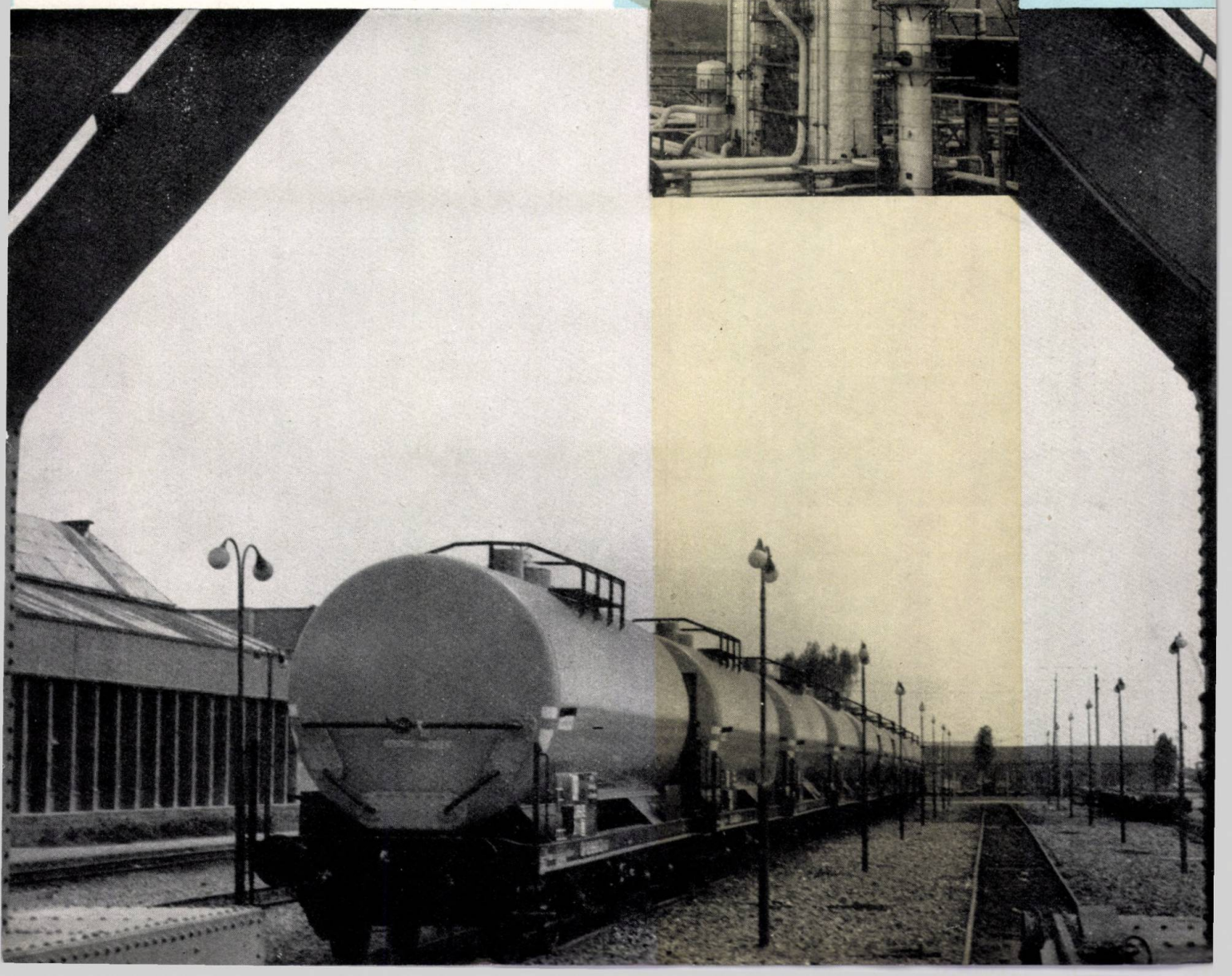
Uzinele 23 AUGUST

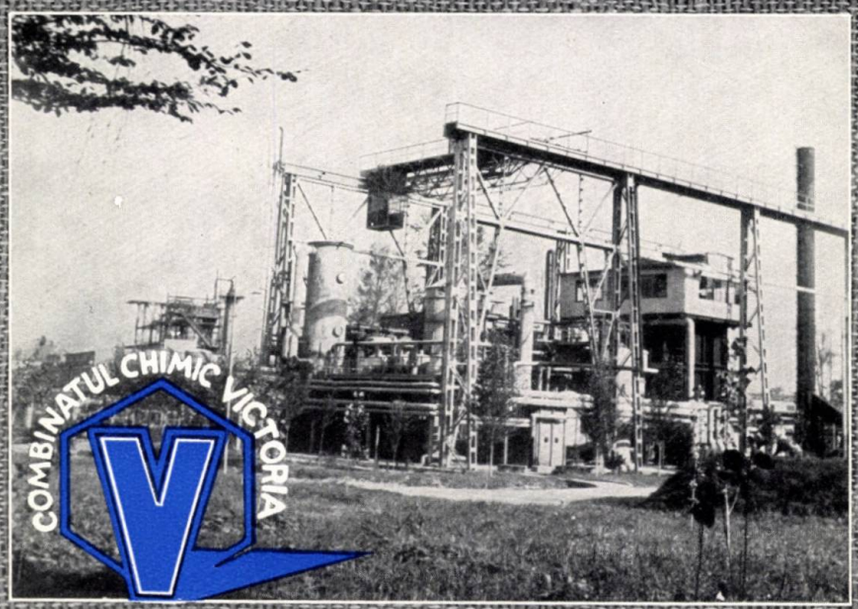
Bd. Muncii nr. 256 ● București ● Tel. 21.60.30



UTILAJE PENTRU INDUSTRIA CHIMICĂ ȘI PETROLIERĂ

- Rezervoare de diferite capacități
- Schimbătoare de căldură de diferite tipuri
- Coloane pentru industria petrolieră
- Vagoane cisterne speciale
- Piese de schimb pentru uzinele chimice





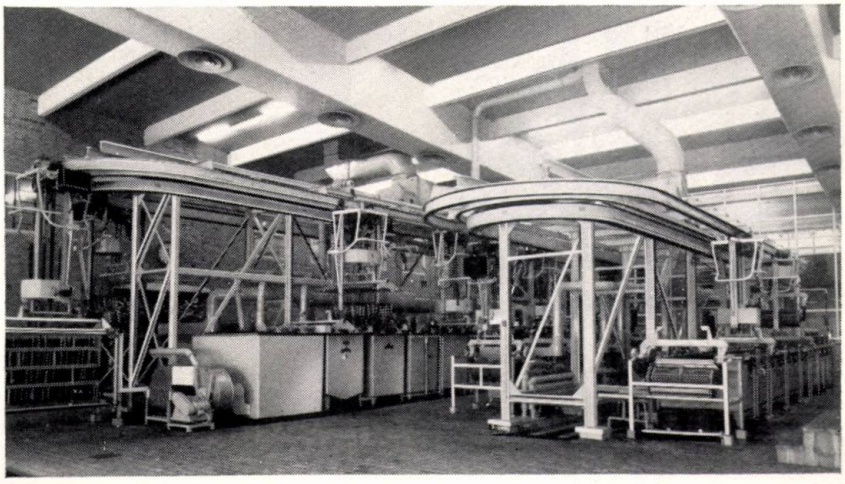
COMBINATUL CHIMIC VICTORIA

LIVREAZĂ:

Amoniac și produse fabricate din amoniac • Acid sulfuric tehnic și de acumulatori • Sulfit de sodiu tehnic și fotografic • Rășini ureo- și melamino-formaldehidice utilizate în: industria lemnului, industria hîrtiei, industria textilă, industria de lacuri • Formaldehidă 29% • Metanol extra • Ampora — izolant termic și fonic • Victoria CS-1 — schimbători de ioni pentru dedurizarea apei • Sulfat de hidrazină și hidrat de hidrazină • Ditolil-metan — agent transportor de căldură • Oxigen.

AUTOMATIZAREA
ÎN
GALVANO-
TEHNICĂ

Blasberg



Furnizează:

Instalaţii de mare capacitate şi unităţi de automatizare pentru toate procedeele de înnobilare a suprafeţii.
Chimicale şi preparate de mare eficacitate pentru orice tip de tratament superficial al metalelor pe cale chimică sau galvanică.

Produse cu destinaţie specială

Instalaţii de automatizare complexă cu program.
Băi de nichelare strălucitoare de mare productivitate pentru densităţi de curent pînă la 16 A/dm².
Băi de cromare dură.
Băi de cromare cu autoreglare.
Protectori de crom pentru evitarea degajărilor toxice din băi.
Băi de metale nobile.
Băi de cuprare strălucitoare, acide şi alcaline.
Băi de zincare şi cadmiere strălucitoare.
Eloxal strălucitor.
Benzi abrazive şi de polisare de toate tipurile.

Friedr. Blasberg GmbH. Solingen

Telefon: 15651 Republica Federală Germană FS: 08514835

FABRICA DE CERNELURI

produce : DIN **BUCUREŞTI**

ARTICOLE DE BIROU

Calitate superioară
Sortiment complet

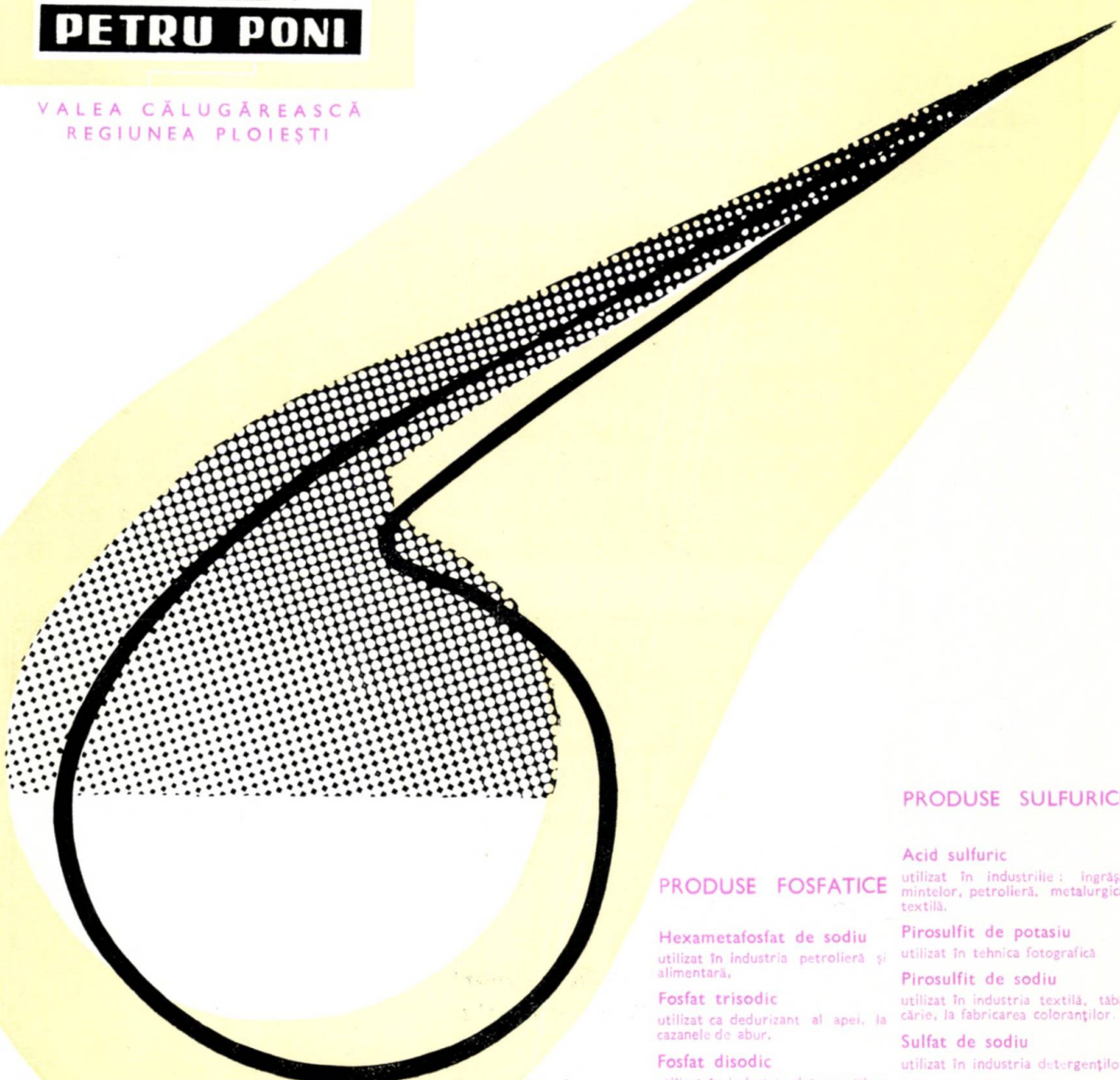
Cerneluri de scris — pentru stilou şi documente
Hîrtie copiativă
Panglici pentru maşini de scris
Matriţe de reprodus
Pastă albă de lipit
Ceară roşie pentru sigiliu
Gumă de lipit lichidă
Tuşiere şi tuşuri pentru ştampile
Tuşuri pentru desen

ŞOSEAUA VIILOR Nr. 85, TELEFON 23.88.20

UZINELE DE ÎNGRĂȘĂMINTE CHIMICE

PETRU PONI

VALEA CĂLUGĂREASCĂ
REGIUNEA PLOIEȘTI



PRODUSE FOSFATICE

Hexametafosfat de sodiu
utilizat în industria petrolieră și alimentară.

Fosfat trisodic
utilizat ca dedurizant al apei, la cazanele de abur.

Fosfat disodic
utilizat în industria detergenților.

Fosfat de diamoniu
utilizat în fabricile de chibrituri.

Săruri de fosfatare
utilizate în industria metalurgică.

Săruri de topire
utilizate în industria alimentară, la topirea brînzeturilor.

Superfosfat de calciu simplu, granulat și amonizat
utilizat în agricultură ca îngrășământ.

Fluosilicat de sodiu
utilizat în construcții și pentru emailuri.

Cement de cupru
utilizat în metalurgia neferoasă.

PRODUSE SULFURICE

Acid sulfuric
utilizat în industriile: îngrășămintelor, petrolieră, metalurgică, textilă.

Pirosulfit de potasiu
utilizat în tehnica fotografică

Pirosulfit de sodiu
utilizat în industria textilă, tăbăcărie, la fabricarea coloranților.

Sulfat de sodiu
utilizat în industria detergenților.

Oleum 65% SO_3
utilizat în industria coloranților și în sinteze organice.

Bioxid de sulf lichid
utilizat în industria alimentară, pentru conservarea fructelor.

Rongalită
utilizată în industria textilă.

PRODUCE:

TANANȚI SINTETICI DE ÎNLOCUIRE

ACIZI GRAȘI SINTETICI

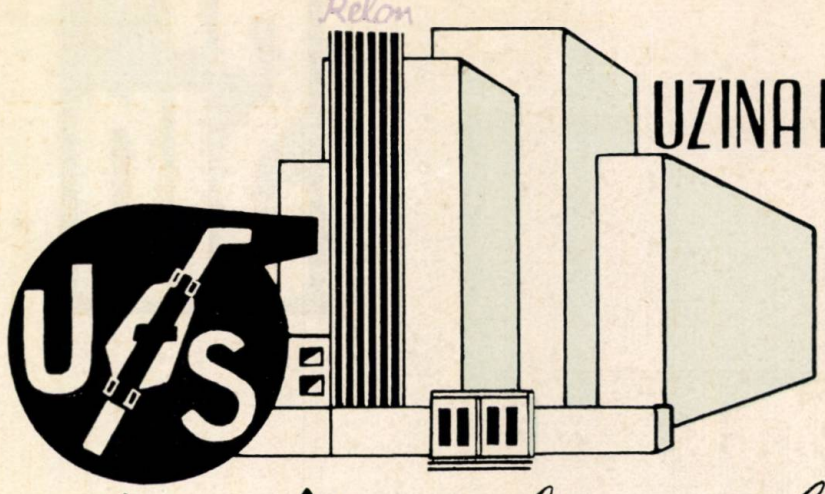
PRODUSE AUXILIARE PENTRU INDUSTRIA TEXTILĂ, CAUCIUC ȘI PIELĂRIE

EMULSII HIDROFUGE PENTRU INDUSTRIA LEMNULUI

ACID SEBACIC PENTRU PLASTIFIANȚI

SPLAIUL UNIRII nr. 170 A
BUCUREȘTI

UZINA DE FIBRE SINTETICE



SĂVINEȘTI

produce din policaprolactamă Relon

Fire textile mono și polifil

CIORAPI ȘI ȘOSETE PENTRU FEMEI,
LENJERIE ȘI ȚESĂTURI PENTRU ROCHII, BLUZE, MANTALE DE PLOAIE, CRAVATE etc.

Fibră

100% SAU ÎN AMESTEC CU LÎNĂ SAU BUMBAC PENTRU STOFE DE HAINE ȘI DE MOBILĂ, PĂTURI etc.

Fire voluminoase

TRICOTAJE UȘOARE PENTRU BĂRBAȚI, FEMEI ȘI COPII.
FULARE, MĂNUȘI, ARTICOLE DE LUX

Fire supraelastice

CIORAPI ȘI ȘOSETE PENTRU BĂRBAȚI, FEMEI ȘI COPII.
BLUZE, PULOVERE UȘOARE, COSTUME DE SPORT, HANORACE etc.

Fire tehnice cablate

URZELI PENTRU COVOARE,
FILTRE INDUSTRIALE, BENZI DE TRANSPORT, FOI DE CORT, FURTUNURI, PRELATE, AȚĂ DE CIZMĂRIE
etc.

Fire tehnice supraetirate

PARIME, INSERȚII PENTRU FURTUNURI, BENZI DE TRANSPORT, CURELE TRAPEZOIDALE
etc.

Corzi în bobine

PLASE, SITE, BUREȚI DE BUCĂTĂRIE

Corzi tăiate (perii)

DIVERSE
PERII DE UZ CASNIC ȘI INDUSTRIALE, PERIUȚE DE DINȚI etc.

CORZI DE PESCUIT

Granule plastic

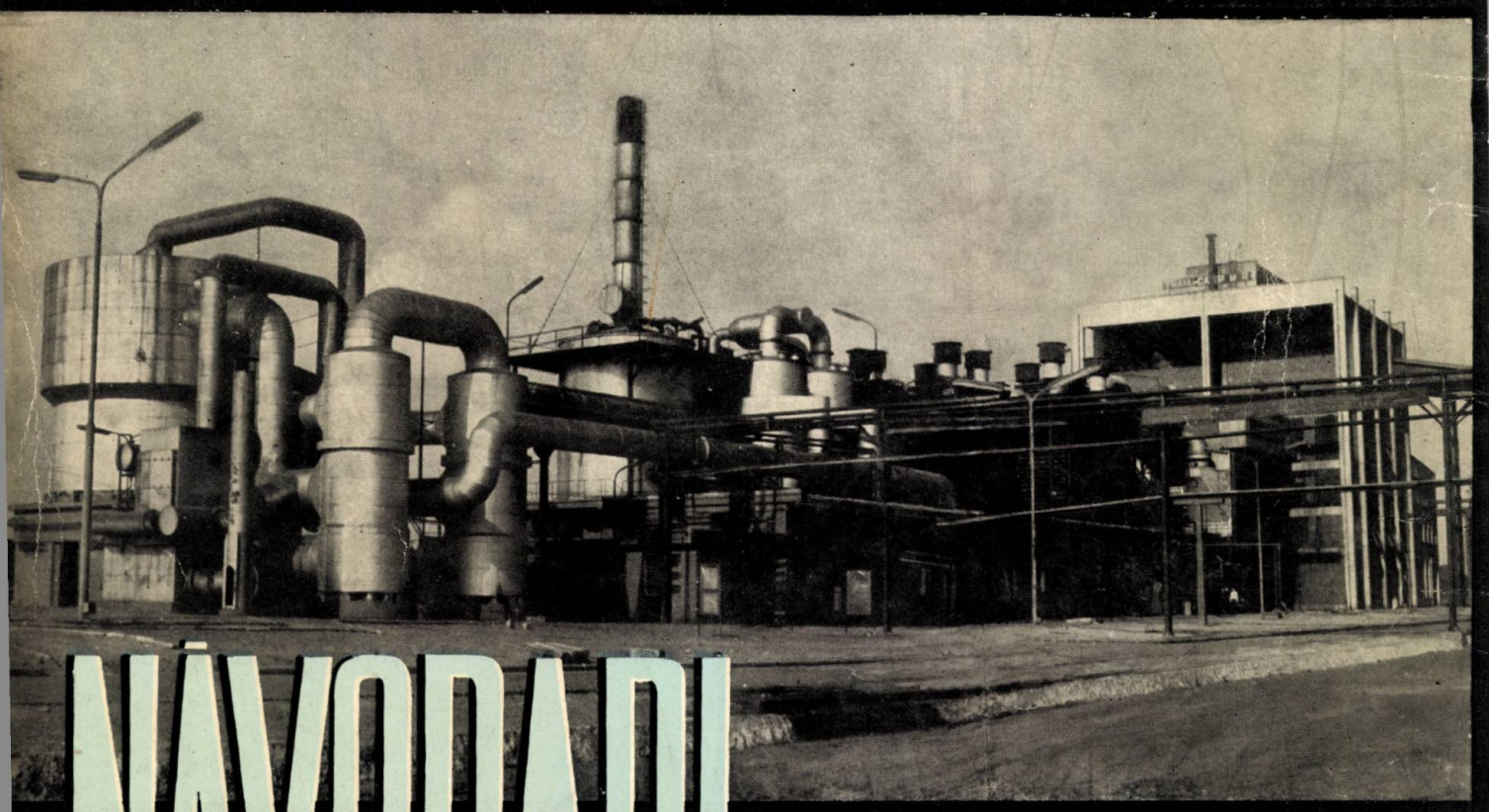
ROȚI DINȚATE,
SERINGI MEDICALE, ARTICOLE ELECTROTEHNICE ȘI DE UZ CASNIC etc.

PRODUSE AJUTĂTOARE PENTRU INDUSTRIA TEXTILĂ, DE PIELĂRIE, MASE PLASTICE ȘI HÎRTIE

DETERGENȚI PENTRU UZ CASNIC

FABRICA CHIMICĂ TIMIȘOARA

UZINA DE SUPERFOSFAȚI ȘI ACID SULFURIC



NĂVODARI

produce

Pentru AGRICULTURĂ

Superfosfat simplu
Superfosfat granulat

Pentru INDUSTRIE

Acid sulfuric
Sulfit de sodiu
Acid sulfuric chimic pur
Fluorosilicat de sodiu
Utilaj chimic

E1446

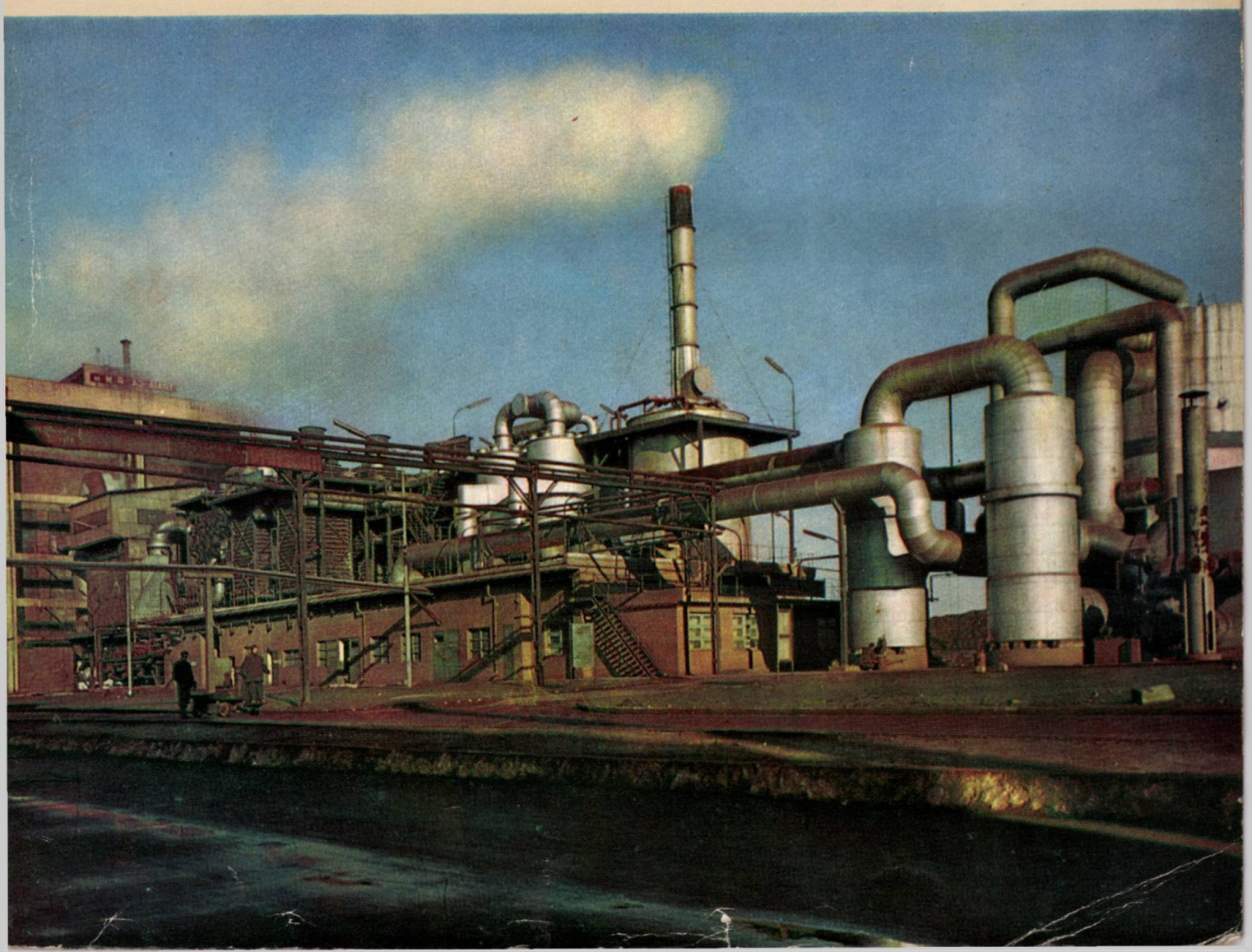
R

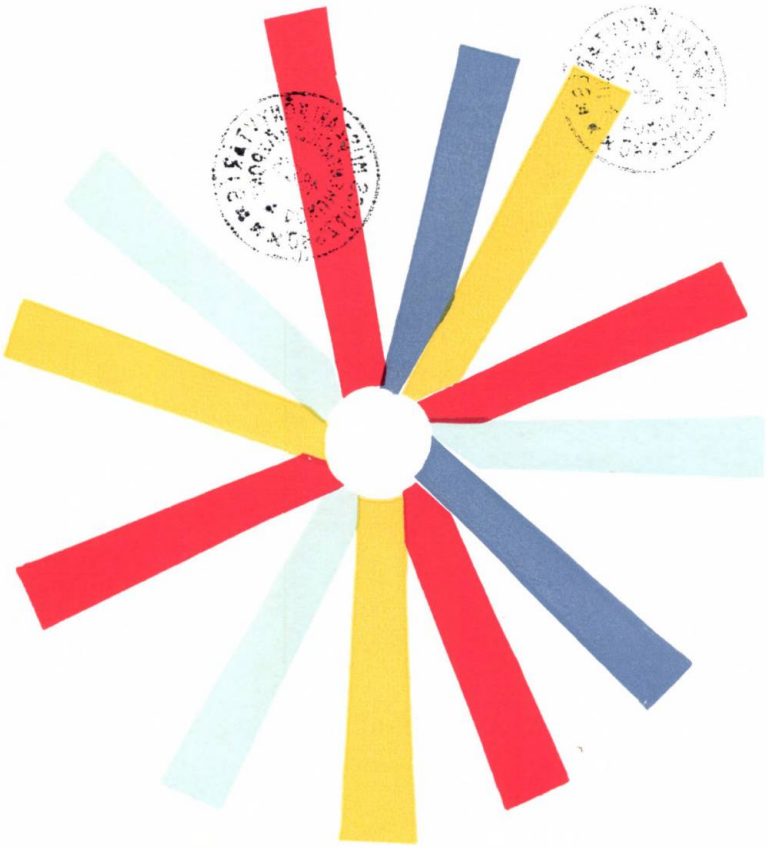
REFERAT

REVISTA DE CHIMIE

București, septembrie 1963, vol. 14, p. 495 – 558

9





COLOROM

CODLEA

COLORANȚI PENTRU INDUSTRIA TEXTILĂ ȘI DE PIELĂRIE, PRODUSE INTERMEDIARE, HIRTIE HELIOGRAFICĂ, PRODUSE AJUTĂTOARE PENTRU INDUSTRIA DE CAUCIUC

REVISTA DE CHIMIE

Cuprins

E. HOPÎRTEAN și SEB. APOSTOLACHE	495–498	Contribuții la obținerea sodei calcinate de calitate superioară
V. IONESCU	499–505	Ierbicidul 2,4-D (acidul diclorfenoxiacetic)
T. AMBRUȘ și A. VELNICERIU	506–508	Obținerea ierbicidului tricloracetat de sodiu
T. BOIANGIU	509–514	Compoundarea polipropilenei cu greutăți moleculare diferite
L. ALEXANDRU, V. CIOBANU și D. COSTIAN	515–519	Fibre din polipropilenă. Nota I. Filarea, etirarea și fixarea polipropilenei
FR. GOTHARD și I. MINEA	520–525	Echilibrul lichid-vapori al amestecurilor de *n*-hexan—benzen la presiuni joase
M. PECULEA	526–527	Pompe dozatoare

LABORATOR

ȘT. NECIU, S. POPESCU, M. AURELIAN și V. LUNGURAN	528–531	Despre unele probleme legate de determinarea polarografică a indiului

SCURTE COMUNICĂRI

I. IONESCU, D. POPESCU și ST. ENACHE	532	Contribuții la dozarea hidrazidei acidului izonicotinic din comprimate
A. PAVEL	533	Asupra structurii ecuației criteriale generalizate a proceselor de schimb de căldură în strat fluidizat
R. VASILIEV și EL. ȘIȘMAN	533	Dozarea în mediu neapos a clorhidratului de 1-piperidino-2-metil-3-(4′-tolil)-propanonă-3 din produsul «Mydocalm» drajeuri
AL. SAUCIUC	534	Procedeu pentru prepararea gluconatului de magneziu
I. IONESCU, ST. ENACHE și T. CONSTANTINESCU	534	Contribuții la studiul dozării produsului «Cetazol»

PROTECȚIA MUNCII

D. ȘERBAN, T. VLAD și C. LICAREȚ	535–537	Decontaminarea suprafețelor și obiectelor contaminate cu substanțe radioactive. I. Considerații asupra mecanismelor de contaminare și decontaminare

CRONICĂ

538

DOCUMENTARE

539–543

INFORMAȚII ECONOMICE

A. S. BANCIU	544–549	Aspecte tehnico-economice în fabricarea izoprenului și a cauciucului poliizoprenic

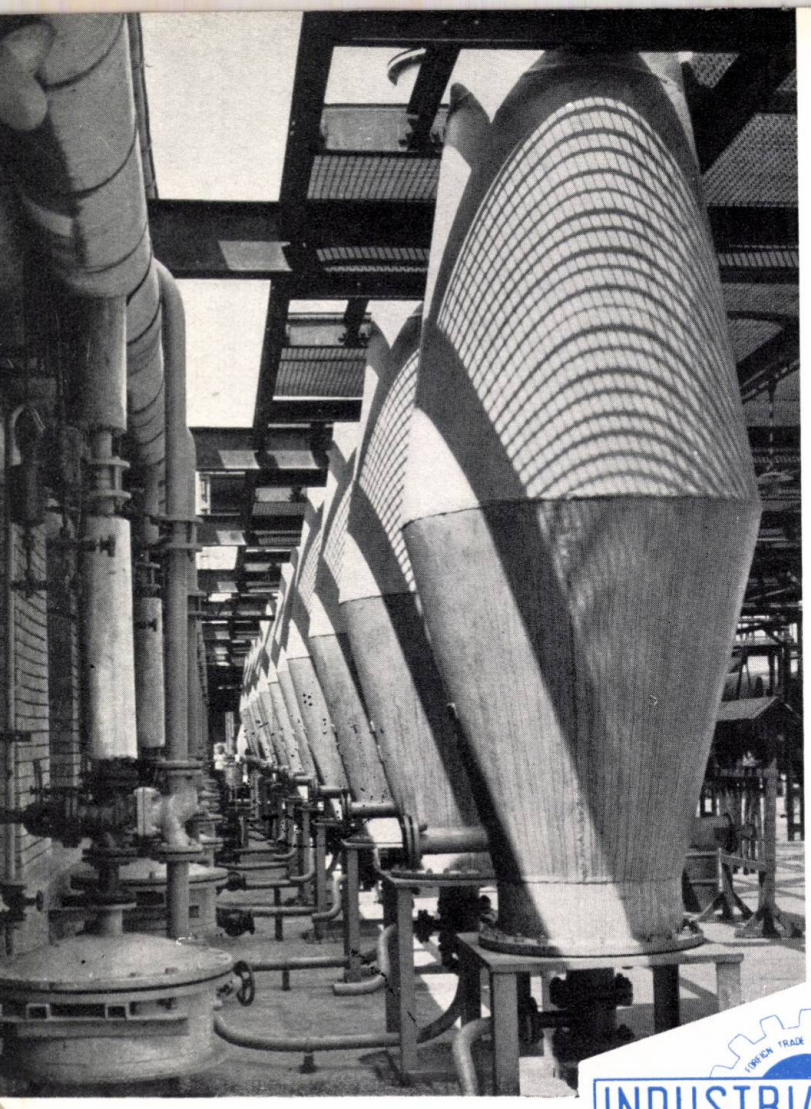
RECENZII

551–558

COMITETUL DE REDACȚIE

Ing. dr. **I. Moldovan,** redactor responsabil, ing. **Edith Beral,** prof. dr. ing. **E. Bratu,** membru corespondent al Academiei R. P. R., Laureat al Premiului de Stat, ing. **L. Claudian,** conf. **I. Drimuș,** Laureat al Premiului de Stat, ing. **V. Hossu,** ing. **R. Mihail,** Laureat al Premiului de Stat, acad. prof. dr. ing. **C. D. Nenițescu,** Laureat al Premiului de Stat, prof. dr. **I. V. Nicolescu,** acad. prof. dr. ing. **Cr. Simionescu,** Laureat al Premiului de Stat, ing. **Th. Sorin,** prof. dr. ing. **M. Zapan**

Fotografia de pe coperta I reprezintă Uzina de superfosfați și acid sulfuric Năvodari. Instalația de acid sulfuric.



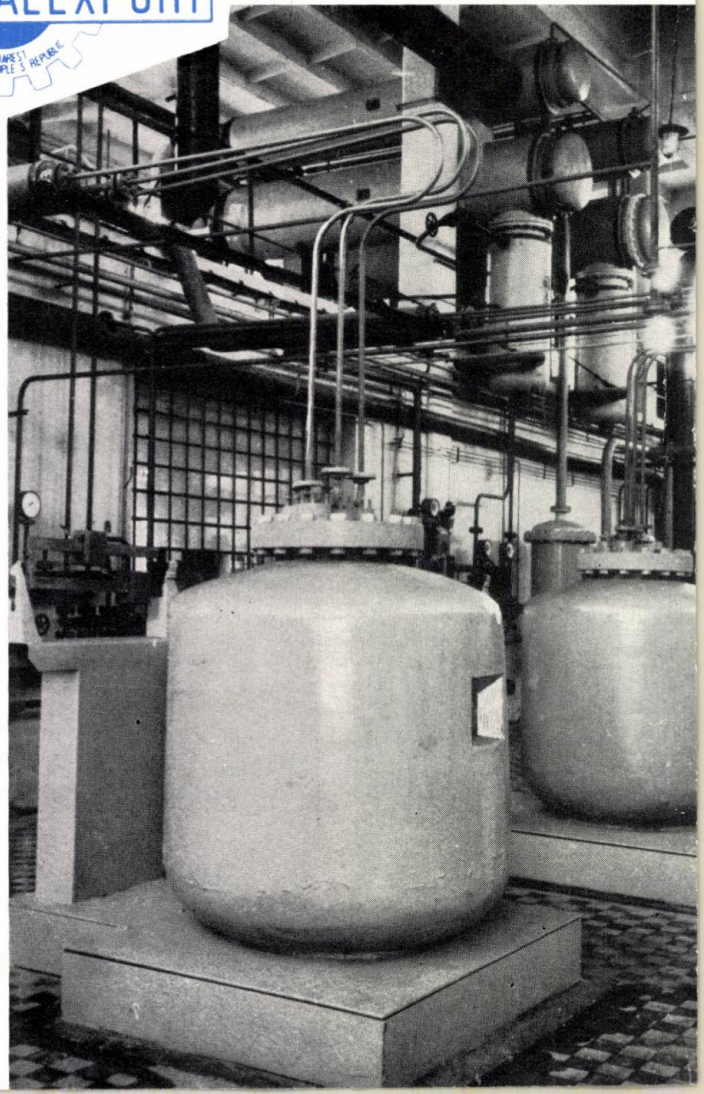
FOR THE SETTING UP OF CHEMICAL AND PETROCHEMICAL FACTORIES

"INDUSTRIALEXPORT"
BUCHAREST RUMANIA
2, Gabriel Peri Street ✦ Telex 224 ✦ Telephone 116

- **secures on the spot, in laboratories and pilot plants, through the specialized Rumanian institutes and works the carrying out of studies concerning raw materials in view of establishing the optimum technological process;**
- **draws up any designs required;**
- **ensures the prompt delivery of high quality equipment.**
  Mounting and commissioning as well as the training of operators are provided by highly skilled Rumanian specialists.

INDUSTRIALEXPORT

UNION TRADE STATE COMPANY
BUCHAREST
ROMANIAN PEOPLE'S REPUBLIC



POUR LA CONSTRUCTION DE FABRIQUES CHIMIQUES ET PÉTROCHIMIQUES

«INDUSTRIALEXPORT»
BUCAREST ROUMANIE
2, rue Gabriel Péri ✦ Télex 224 ✦ Téléphone 116

- **grâce aux instituts spécialisés et aux usines de la R.P.R., assure l'exécution sur place, en laboratoire et dans des stations-pilote, de recherches concernant les matières premières en vue d'établir le procédé technologique optimum;**
- **élabore les projets nécessaires;**
- **assure la livraison, à bref délai, d'outillages de qualité supérieure.**
  Le montage et la mise en route des installations, ainsi que la formation des cadres chargés de les desservir sont effectués par des spécialistes roumains hautement qualifiés.

Р. Хопыртян и С. Апостолаке: **К вопросу производства кальцинированной соды высокого качества**

В статье рассматривается улучшение качества кальцинированной соды путем добавления в технологический поток различных химических продуктов, а также их эффективность. Дается научное изложение результатов полученных в промышленном масштабе при применении аммиачных вод, происходящих из коксовых батарей, содержащих сульфиды и полисульфиды, применение которых является весьма целесообразным в содовой промышленности, так как благодаря этому содержание Fe^2O^3/т соды может быть понижено до 20 г Fe^2O_8/т.

Rev. Chim. **14**, 9, p. 495
Д.К. 661.321.3:661.513

В. Ионеску: **Гербицид 2,4-Д (дихлорфеноксиуксусная кислота)**

В статье рассматривается получение гербицида 2,4-Д в промышленном масштабе методом хлорирования фенола с последующей конденсацией монохлоруксусной кислотой. Вместе с тем отмечаются новые направления использования 2,4-Д в виде аминовых солей и сложных эфиров, применяемых в течение последних лет, как заменители натриевой соли.

Rev. Chim. **14**, 9, p. 499
Д.К. 632.954

Т. Амбруш и А. Велничериу: **Получение гербицида трихлорацетата натрия**

Непрерывным хлорированием ацетона при 80—90°С с молярным соотношением хлор/ацетон 3/1 получена смесь 1,1-ди- и 1,1,3-трихлорацетона.

При последующем каталитическом хлорировании этой смеси на активном угле при 150—160°С получается гексахлорацетон, который подвергается гидролизу при 15—35°С раствором NaON с получением трихлорацетата натрия.

Rev. Chim. **14**, 9, p. 506
Д.К. 632.954:547.297

Т. Боянжиу: **Компаундирование полипропилена с различным молекулярным весом**

Компаундирование полимерных загрузок в виде порошка различного молекулярного веса является целесообразным для промышленного производства полипропилена.

То обстоятельство, что возможно предвидеть средние молекулярные веса компаундов, а также некоторые важные характеристики для промышленного производства, как например ударное сопротивление, ведет к тому, что осуществление компаундирования полипропилена с некоторых точек зрения является весьма актуальным.

Практика смешивания полипропиленовых загрузок различного молекулярного веса в виде порошка, по-видимому действительна и для смешивания полимерных загрузок в виде гранулей, что является весьма важным для обработки этих пластмасс, как с экономической точки зрения,так и в отношении получения улучшенной характеристики.

Rev. Chim. **14**, 9, p. 509
Д.К. 678.742

Л. Александру, В. Чобану и Д. Костьян: **Полипропиленовые волокна. Заметка I. Прядение, растяжение и фиксирование полипропилена**

Рассмотрено влияние различных технологических параметров на следующие физико-химические и физико-механические свойства волокон: молекулярный вес, степень кристаллизации, точка плавления, рентгеновские спектры, титр, удлинение и прочность нефиксированных и фиксированных волокон, общая механическая работа и модуль эластичности.

Rev. Chim. **41**, 9, p. 515
Д.К. 678.742:677.474

Содержание

Р. Хопыртян и С. Апостолаке, К вопросу производства кальцинированной соды высокого качества 495
В. Ионеску, Гербицид 2,4-Д (дихлорфеноксиуксусная кислота) 499
Т. Амбруш и А. Велничериу, Получение гербицида трихлорацетата натрия 506
Т. Боянжиу, Компаундирование полипропилена с различным молекулярным весом 509
Л. Александру, В. Чобану и Д. Костьян, Полипропиленовые волокна. Заметка I. Прядение, растяжение и фиксирование полипропилена 515
Ф. Готард и И. Миня, Равновесие жидкость-пар смесей *н*-гексан-бензол при низких давлениях 520
М. Пекуля, Дозировочные насосы 526

ЛАБОРАТОРИЯ

Ш. Нечу, С. Попеску, Н. Аурелиан и В. Лунгуран, О некоторых вопросах связанных с полярографическим определением индия 528

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

И. Ионеску, Д. Попеску, Ш. Енаке, К вопросу определения гидразида изоникотиновой кислоты в таблетках 532
А. Павел, О структуре обобщенного критериального уравнения теплообменных процессов в кипящем слое 533
Р. Васильев, Е. Шишман, Определение в безводной среде хлоргидрата 1-пиперидино-2-метил-3-(4-толил)-пропанола-3 в препарате «мидокалм» в драже 533
А. Саучук, Способ приготовления глюконата магния 534
И. Ионеску, Ш. Енаке и Т. Константинеску, К вопросу определения препарата цетазол 534

ОХРАНА ТРУДА

Д. Шербан, Т. Влад, И. К. Ликарец, Обеззараживание поверхностей и предметов зараженных радиоактивными веществами. I. О механизмах заражения и обеззараживания 535
ХРОНИКА 538
ДОКУМЕНТАЦИЯ 539

ЭКОНОМИЧЕСКИЕ ИНФОРМАЦИИ

А. С. Банчу, Технико-экономические аспекты в производстве изопрена и полиизопренового каучука 544
КРИТИКА И БИБЛИОГРАФИЯ 551

Ф. Готхард и И. Миня:. **Равновесие жидкость-пар смесей *н*-гексан-бензол при низких давлениях**

Изучено равновесие жидкость-пар *н*-гексана-бензола под давлением 200—400 мм рт.ст., используя аппарат, на котором исследовалось это же равновесие при нормальном давлении.

Из опытных данных вытекает увеличение концентрации бензола в азеотропе *н*-гексан-бензол с понижением давления (температуры) (до 8,20 молей при 200 мм рт.ст.).

Состав азеотропов *н*-гексан-бензол был определен при 200, 300 и 400 мм рт.ст., а также путем ректификации смесей *н*-гексан-бензол в колонне эффективностью равной 43 теоретическим тарелкам (по отношению к смеси $CCl_4(C_6H_6)$, причем полученные результаты совпадали с составом азеотропов, определенным из равновесных данных. Изменение коэффициентов активности с температурой вполне удовлетворительно совпадает со значениями теплоты растворения, определенными при температурах 31,6 и 42,6°.

Rev. Chim. **14,** 9, p. 520
Д.К. 547.532:547.216

Ш. Нечу, С. Попеску, Н. Аурелиан и В. Лунгуран: **О некоторых вопросах, связанных с полярографическим определением индия.**

В работе освещаются исследования проведенные в области определения индия в рудах и концентратах.

Путем применения двух вариантов преследовалось установление оптимальных параметров в целях быстрого разделения элементов, препятствующих определению индия.

Rev. Chim. **14,** 9, p. 528
Д.К. 546.682:545.33

И. Ионеску, Д. Попеску, Ш. Енаке: **К вопросу определения гидразида изоникотиновой кислоты в таблетках**

Установлены условия титрования в неводной среде ГИНК непосредственно в таблетках, без предварительного экстрагирования.

Метод отличается быстротой, дает воспроизводимые результаты, причем получаемая погрешность не превышает допустимые для таблеток пределы.

Метод был применен в результате испытаний, причем весьма точные результаты были получены также для гидразида изоникотиновой кислоты как такового, что оправдывает его применение для определения таблеток и кислоты как таковой.

Rev. Chim. **14,** 9, p. 532
К.Д. 547.826.1:615.72

А. Павел: **О структуре обобщенного критериального уравнения теплообменных процессов в кипящем слое**

В результате внедрения критерия тождественности W в критериальное уравнение теплообменных процессов в кипящем слое, получено обобщенное критериальное уравнение, допускающее количественную оценку теплообменных явлений для любого теплоносителя, независимо от его удельного веса.

Rev. Chim. **14,** 9, p. 533
Д.К. 536.24:66.096.5

Р. Васильев и Е. Шишман: **Определение в безводной среде хлоргидрата 1-пиперидино-2-метил-3-(4′-толил)-пропанола-3 в препарате «мидокалм» в драже**

Авторы разработали метод непосредственного определения в неводной среде хлоргидрата 1-пиперидино-2-метил-3-(4′-толил)-пропанона-3 в драже препарата «мидокалм» (0,05 г/драже). В качестве титровальной среды используется хлороформ, добавляется ацетат ртути и титруется раствором перхлорной кислоты 0,10 *н* в диоксане, в присутствии индикатора метанила желтого. Потенциометрическая проверка подтвердила точность метода и получаемых результатов.

Rev. Chim. **14,** 9, p. 533
Д.К. 547.284.3:615.78

А. Саучук: **Способ приготовления глюконата магния**

Разработан несложный способ приготовления глюконата магния, не требующий каких-либо капиталовложений. Получаемый продукт соответствует нормам для инъецируемых продуктов, а также пригоден для выпуска сольвоцилина при условии обеспечения работы в последних стадиях в стерильных помещениях с кондиционированным воздухом. Выход составляет 80—90%.

Rev. Chim. **14,** 9, p. 534
Д.К. 661.733.47:547.474.6

И. Ионеску, Ш. Енаке и Т. Константинеску: **К вопросу изучения определения препарата цетазол**

Авторы разработали метод количественного определения цетазола в безводной среде. В основу метода положено титрование щелочности ацетата N-цетилпиридиния получаемого в результате блокировки брома и бромиде N-цетилпиридиния в безводной среде раствором $HClO_4$, 0,1*н*, используя в качестве растворителя хлороформбензолную смесь, а в качестве индикатора — метанил желтый. Полученные результаты находятся в пределах 94,98 ± 0,025%.

Rev. Chim. **14,** 9, p. 534
Д.К. 547.822.5:615.778:545.21

Д. Шербан, Т. Влад и К. Ликарец: **Обеззараживание поверхностей и предметов зараженных радиоактивными веществами. I. О механизмах заражения и обеззараживания**

В статье излагается ряд соображений относительно заражения радиоактивных поверхностей и предметов обычно применяемых при исследовательских работах или используемых в процессах связанных с операциями обеззараживания.

Rev. Chim. **14,** 9, p. 535
Д.К. 539.163:539.167:614.898.5

А. С. Банчу: **Технико-экономические аспекты в производстве изопрена и полиизопренового каучука**

На основании удельных расходов в различных странах представлены основные промышленные способы производства изопрена.

Вместе с тем показана стоимость полимеризации изопрена до полиизопрена в зависимости от цены сырья и производственной мощности установок.

Rev. Chim. **14,** 9, p. 544
Д.К. 547.315.2:678.76

E. Hopîrtean and Seb. Apostolache: **A contribution to the obtention of high-quality calcinated soda.**

The paper describes the way of improving the grade of calcinated soda by adding different chemical products to the technological flux and discusses their efficiency.

Based on results obtained on industrial scale it is scientifically demonstrated that the utilization of ammonia waters from coke works containing sulphides and polysulphides is most convenient to the soda industry as the content of Fe_2O_3/t of soda may decrease to 20 g Fe_2O_3/t.

Rev. Chim. 14, 9, p. 495
D.C. 661.321.3:661.513

V. Ionescu: **The herbicide 2,4-D (dichlorphenoxyacetic acid).**

The author discusses the industrial-scale obtention of 2,4-D by phenol chloring followed by condensation with monochloracetic acid. Some information is given concerning the new utilization directions in form of amylic salts and esthers which proved a good substitute for sodium salt in recent years.

Rev. Chim. 14, 9, p. 499
D.C. 632.954

T. Ambruş and A. Velniceriu: **The obtention of sodium trichlor acetate.**

A mixture of 1,1-di- and 1,1,3-trichloracetone was obtained by continuous chloring of acetone with a chlorine-acetate molar ratio of 3:1.

Hexachloracetone is then obtained from the catalytic chloring of this mixture on active charcoal at 150—160°C.

By hydrolisis of hexachloracetone at 15—35°C with NaOH in solution one finally obtains the sodium trichloracetate.

Rev. Chim. 14, 9, p. 506
D.C. 632.954:547.297

T. Boiangiu: **The compounding of polypropene with different molecular weights.**

The compounding of powdery polymer charges with different molecular weights is useful to the industrial production of polypropene.

As a result of the fact that the mean molecular weights of the compounds as well as several important features relating to industrial production e.g. the shock resistance may be predicted, the practice of polypropene will become in some respects a usual necessity.

The method of mixing the polypropene charges with different molecular weights in dust form is probably also valuable for the mixture of polymer charges in granular form. As a consequence plastic materials with improved characteristics are obtainable at lower costs.

Rev. Chim. 14, 9, p. 509
D.C. 678.742

L. Alexandru, V. Ciobanu and D. Costian: **Polypropene fibres. Note I. Spinning, stretching and fixing of polypropene.**

One analyses the influence of different technological parameters on the following physical-chemical and physical-mechanical properties of fibres: molecular weight, crystallinity degree, melting point, Roentgen spectra, titre, elongation and tenacity of fixed and unfixed fibres, total mechanical work and elasticity module.

Rev. Chim. 14, 9, p. 515
D.C. 678.742:677 474

Contents

E. Hopîrtean and Seb. Apostolache, **A contribution to the obtention of high-quality calcinated soda** 495
V. Ionescu, **The herbicide 2,4-D (dichlorphenoxyacetic acid)** 499
T. Ambruş and A. Velniceriu, **The obtention of sodium trichlor acetate** 506
T. Boiangiu, **The compounding of polypropene with different molecular weights** 509
L. Alexandru, V. Ciobanu and D. Costian, **Polypropene fibres. Note I. Spinning, stretching and fixing of polypropene** 515
Fr. Gothard and I. Minea, **The equilibrium liquid-vapours of *n*-hexane—benzene at low temperatures** 520
M. Peculea, **Dosing pumps** 526

LABORATORY

Şt. Neciu, S. Popescu, M. Aurelian and V. Lunguran, **Some problems connected with the polarographic determination of indium** 528

BRIEF REPORTS

I. Ionescu, D. Popescu and Şt. Enache, **Contributions to the determination of the hydrazide of isonicotinic acid in tablets** 532
A. Pavel, **Concerning the structure of the generalized criterial equation of heat exchange processes in fluidified layer** 533
R. Vasiliev and El. Şişman, **The determination in non-aqueous medium of the hydrochloride of 1-piperidine-2-methyl-3-(4′-tolil)-propanone-3 in "Mydocalm" pills** 533
Al. Sauciuc, **A technique for the preparation of magnesium gluconate** 534
I. Ionescu, Şt. Enache and T. Constantinescu, **Studying the determination of the Cetazol product** 534

LABOUR PROTECTION

D. Şerban, T. Vlad and C. Licareţ, **The decontamination of surfaces and objects contaminated by radioactive substances. I. Considerations on contamination and decontamination mechanisms** 535
CHRONICLE 538
DOCUMENTATION 539

ECONOMIC NEWS

A. S. Banciu, **Technical and economic aspects in the manufacture of isoprene and polyisoprene rubber** 544
REVIEWS 551

Fr. Gothard and I. Minea: **The equilibrium liquid-vapours of the n-hexane—benzene mixtures at low pressures.**

The article presents an experimental study of the equilibrium liquid-vapour of *n*-hexane—benzene mixtures at 200—400 mm Hg in the same apparatus, used for the study of this equilibrium at normal pressure.

The experimental data showed the concentration of benzene in the *n*-hexane-benzene azeotrope with the lowering of pressure (temperature) up to 8,90 mol at 200 mm Hg.

The composition of the azeotropes *n*-hexane—benzene were also determined at 200, 300 and 400 mm Hg by rectification of these mixtures in a column with an equivalent efficiency of 43 theoretical plates (related to the mixture CCl_4-C_6H_6). The results obtained are corresponding to the compositions of the azeotropes calculated from correlated equilibrium data. The variation of the activity coefficients with the temperature are corresponding satisfactorily with the values of dissolution heats, determined at 31,6 and 42,6°C.

Rev. Chim. 14, 9, p. 520
D.C. 547.532:547.216

St. Neciu, S. Popescu, M. Aurelian and V. Lunguran: **Some problems connected with the polarographic determination of indium.**

The paper contains a study of researches carried out in the field of indium determination from ores and concentrates. Two variants have been tested for finding the optimum parameters required by the rapid separation of elements preventing the determination of indium. The aim of this study is to inform the analysts about the most up-to-date and adequate methods.

Rev. Chim. 14, 9, p. 528
D.C, 546.682:545.33

I. Ionescu, D. Popescu and St. Enache: **Contributions to the determination of the hydrazyde of isonicotinic acid in tablets.**

The conditions have been established for the titration in non-aqueous medium of HIN directly in tablets without a previous extraction. The method is rapid, reproductible and the error obtained does not exceed the limits admitted for compressed tablets.

Following the experiments carried out, the technique has been applied with precise results to the hydrazyde of the isonicotinic acid as substance justifying its use for both tablets and substance as such.

Rev. Chim. 14, 9, p. 532
D.C. 547.826.1:615.72

A. Pavel: **Concerning the structure of the generalized criterial equation of heat exchange processes in fluidified layer.**

By introducing the similitude criterium *W* into the criterial equation of heat exchange processes in fluidified layer one obtains the generalized criterial equation allowing the quantitative assessment of heat exchange phenomena for each heat carrier irrespective of its specific weight.

Rev. Chim. 14, 9, p. 533
D.C. 536.24:66.096.5

R. Vasiliev and El. Şişman: **The determination in non-aqueous medium of the hydrochloride of 1-piperidine-2-methyl-3-(4'-tolil)-propanone-3 in „Mydocalm" pills.**

The authors worked out a method for the direct determination in non-aqueous medium of the hydrochloride of -piperidine-2-methyl-3-(4'-tolil)-propanone-3 in Mydocalm pills (0,05 g/pill). This method involves the use of chloroform as a titration medium, addition of mercury acetate and titration with a 0,10 *n* solution of perchloric acid in dioxane, in the presence of the yellow methanyl indicator. The potentiometric checks confirmed the reliability of the method and accuracy of results.

Rev. Chim. 14, 9, p. 533
D.C. 547.284.3:615.78

Al. Sauciuc: **A technique for the preparation of magnesium gluconate.**

An easy method has been elaborated for the preparation of magnesium gluconate which furthermore does not require investment expenses. The product obtained corresponds to the standards established for injectable products and Solvocillin production on condition that final operations are performed in sterile and air-conditioned rooms. The yield ranges from 80—90%.

Rev. Chim. 14, 9, p. 534
D.C. 661.733.47:547.474.6

I. Ionescu, St. Enache and T. Constantinescu: **Studying the determination of the Cetazol product.**

The authors worked out a method for the quantitative determination of Cetazol in non-aqueous medium.

The method is based on titration of the basicity of the acetate of *N*-cetyl pyridine resulting from the blocking of brome in the *N*-cetyl piridine bromide in non-aqueous medium (with a 0,1 *n* $HClO_4$ solution).

A mixture of chloroform and benzene was used as a solvent and methanyl yellow as an indicator. The results obtained are comprised between 94,98±0,025%.

Rev. Chim. 14, 9, p. 534
D.C. 547.822.5:615.778:545.21

D. Şerban, T. Vlad and C. Licareţ: **The decontamination of surfaces contaminated by radioactive substances. I. Considerations on contamination and decontamination mechanisms.**

Some considerations are made concerning the contamination of radioactive surfaces and objects currently used in research or practical activities describing the processes relating to decontamination procedures.

Rev. Chim. 14, 9, p. 535
D.C. 539.163:539.167:614.898.5

A. S. Banciu: **Technical and economic aspects in the manufacture of isoprene and polyisoprene rubber.**

A description is given of the main industrial processes associated with isoprene manufacture based on specific consumptions in different countries.

Some information is given concerning the cost of isoprene polymerisation according to raw material costs and production capacity of installations.

Rev. Chim. 14, 9, p. 544
D.C. 547.315.2:678.76

E. Hopîrtean et Seb. Apostolache, Contribution à l'obtention du carbonate de sodium anhydre de qualité supérieure 495
V. Ionescu, L'herbicide 2 4-D (acide dichlorophénoxyacétique) 499
T. Ambruş et A. Velniceriu, Obtention de l'herbicide trichlor-acétate de sodium 506
T. Boiangiu, Compoundation du polypropylène de poids moléculaires différents 509
L. Alexandru, V. Ciobanu et D. Costian, Fibres de polypropylène. Note I. Filage du polypropylène, étirage et fixation 515
Fr. Gothard et I. Minea, Equilibre liquide-vapeurs des mélanges de *n*-hexane—benzène à basses températures 520
M. Peculea, Pompes de dosage 526

LABORATOIRE

Şt. Neciu, S. Popescu, M. Aurelian et V. Lunguran, Quelques problèmes relatifs à la détermination polarographique de l'indium 528

BRÈVES COMMUNICATIONS

I. Ionescu, D. Popescu et Şt. Enache, Contribution au dosage de l'hydrazide de l'acide isonicotinique dans les comprimés 532
A. Pavel, Sur la structure de l'équation critérielle généralisée des processus d'échange de chaleur en lit fluidisé 533
R. Vasiliev et El. Şişman, Dosage en milieu non aqueux du chlorhydrate de 1-pipéridino-2-méthyl-3-(4′-tolyl)-propanone-3 dans le produit « Mydocalm » en dragées..... 533
Al. Sauciuc, Procédé de préparation du gluconate de magnésium 534
I. Ionescu, Şt. Enache et T. Constantinescu, Contribution à l'étude du dosage du produit « Cetazol » 534

SÉCURITÉ DU TRAVAIL

D. Şerban, T. Vlad et C. Licareţ, Décontamination des surfaces et des objets contaminés par des surfaces radioactives. I. Considérations sur les mécanismes de contamination et décontamination 535

CHRONIQUE 538

DOCUMENTATION 539

INFORMATIONS ÉCONOMIQUES

A. S. Banciu, Aspects technico-économiques de la fabrication de l'isoprène et du caoutchouc de polyisoprène 544

BIBLIOGRAPHIE 551

Sommaire

E. Hopîrtean und Seb. Apostolache, Beiträge zur Herstellung von Soda höherer Qualität 495
V. Ionescu, Das Unkrautbekämpfungsmittel 2 4-Dichlorphenoxyessigsäure (2,4-D) 499
T. Ambruş und A. Velniceriu, Die Herstellung des Unkrautbekämpfungsmittels Natriumtrichloracetat 506
T. Bciangiu, Die Compoundierung von Polypropylen verschiedener Molekulargewichte 509
L. Alexandru, V. Ciobanu und D. Costian, Polypropylenfasern. I-te Notiz. Das Spinnen, Strecken und Fixieren von Polypropylen 515
Fr. Gothard und I. Minea, Das Gleichgewicht flüssig — Dampf von *n*-Hexan—Benzolgemischen bei niedrigen Temperaturen 520
M. Peculea, Dosierpumpen 526

LABORATORIUM

Şt. Neciu, S. Popescu, M. Aurelian und V. Lunguran, Einige Probleme der polarographischen Bestimmung von Indium 528

KURZBERICHTE

I. Ionescu, D. Popescu und Şt. Enache, Beiträge zur Bestimmung von Isonikotinsäurehydrazid in Tabletten 532
A. Pavel, Uber die Zusammensetzung der verallgemeinerten Kriterialgleichung der Wärmeaustauschprozesse in der Wirbelschicht 533
R. Vasiliev und El. Şişman, Die Bestimmung von 1-Piperidin-2-methyl-3-(4′-tolyl)-propanon-3 aus Mydocalm-Dragées in wasserfreiem Medium 533
Al. Sauciuc, Verfahren zur Herstellung von Magnesiumglukonat 534
I. Ionescu, Şt. Enache und T. Constantinescu, Beiträge zum Studium der Bestimmung des Präparates Cetazol 534

ARBEITSSCHUTZ

D. Şerban, T. Vlad und C. Licareţ, Die Entgiftung von mit radioaktiven Substanzen verunreinigten Oberflächen und Gegenständen. I. Betrachtungen über den Verunreinigungs- und Entgiftungsmechanismus 535

CHRONIK 538

DOKUMENTATION 539

WIRTSCHAFTLICHE INFORMATIONEN

A. S. Banciu, Technisch-wirtschaftliche Aspekte der Herstellung von Isopren und Polyisoprenkautschuk 544

BUCH—UND ZEITSCHRIFTENBESPRECHUNG 551

Inhalt

PRODUSE CHIMICE

Pigmenți anorganici, sub formă de pulbere albă amorfă ◇ Oxid de zinc calitatea I ◇ Bioxid de staniu ◇ Litopon

PRODUSE METALURGICE

1. Aliaje antifricțiune—compoziție Y. Pb 98%—Bahnmetall, aliaj antifricțiune utilizat la cuzineții de vagonete, vagoane de cale ferată (marfă și persoane) și pentru axe 300—400 rot/min.

— Compoziție Y. Sn 10%—Weissmetall, se utilizează ca aliaj antifricțiune la cuzineți, la biele și osii pentru locomotive cu turație mare.

— Compoziție Y. Sn 83% se utilizează ca aliaj antifricțiune la cuzineți, turbine cu abur, turbo-compresoare, motoare Diesel cu viteză mare, electromotoare etc.

2. Aliaje tipografice, folosite în industria tipografică pentru turnarea materialului tipografic.

Monotip — aliaje pentru mașinile de cules monotip.

Linotip — aliaje pentru mașinile de cules linotip.

Stereotip — aliaje pentru plăci de stereotipie.

3. Alamă turnată în blocuri — AMTO — utilizată pentru armături, piese de ornament, piese diverse,

4. Bronz cu staniu — aliaje de cupru cu staniu — servesc la turnarea lagărelor pentru mașini-unelte, organe de mașini, armături speciale, lagăre pentru material rulant, armături la presiune etc.

5. Aliaje de cositor pentru lipit — utilizate la lipit plumb, alamă, cupru, lipituri la flacără și tinichigerie. lipituri tablă de zinc, sîrmă galvanizată, lipituri pe tablă, de alamă, tablă cositorită, conductoare electrice, lipituri la contoare electrice, lipituri fine în electricitate și radiofonie.

6. Aliaje de zinc (Zamak-uri) — folosite în industria constructoare de mașini pentru armături, carburatoare și ca aliaje de înlocuire.

SOLEX
UZINA DE METALE
ȘI ALIAJE NEFEROASE
INTRAREA
TORENTULUI Nr. 4
BUCUREȘTI

Contribuții la obținerea sodei calcinate de calitate superioară

E. Hopîrtean și Seb. Apostolache

În fabricarea sodei calcinate prin procedeul amoniacal, obținerea produsului finit de calitate superioară este mult îngreuiată, datorită impurificării lui cu oxizi de fier. Oxizii de fier din soda calcinată sînt datoriți în special coroziunii interioare a utilajului chimic.

1. Mecanismul de coroziune

Coroziunea aparaturii este de natură electrochimică și s-a pus în evidență prin următoarea încercare:

Într-o țeavă de răcire de la coloane din fontă cu lungimea de 520 mm, s-a introdus leșie-mumă de la coloane și apoi leșie de la carbonator (CB). La măsurarea potențialului de electrod cu un Multavi, s-au găsit următoarele valori:

Electrod de		alamă		fontă	
Temperatura, °C		20	60	60	20
Potențial de electrod, mV	Leșie coloană de precipitare (CL)	500	225	240	290
	Leșie coloană de carbonatare (CB)	325	—	300	—

Intensitatea curenților a fost la leșia de coloană de precipitare (CL), la temperatura de 20°C, de 0,03 mA și la temperatura de 60°C, de 0,06 mA.

Conform explicației savanților sovietici N. A. Izgarîșev, G. V. Akimov și S. A. Pogodin, suprafața cristalului real se prezintă totdeauna fizic neomogenă. De aceea, două sectoare vecine ale suprafeței pot să aibă în aceeași soluție de electrolit potențiale de electrod diferite. Deoarece aceste sectoare intră în contact direct, sistemul funcționează ca un microelement local și cauzează coroziunea metalului.

Procesul coroziunii electrochimice se explică prin suprafața eterogenă a metalului, care este produsă de incluziunile altor metale, de cristalele anizotropice, de neomogenitatea structurală a suprafeței, de prezența tensiunilor interne neuniforme în metal etc.

La funcționarea microelementului local, electrozii catodului pot reacționa nu numai cu cationi, ci și cu atomi și molecule, de exemplu cu oxigenul, formînd ionul hidroxil:

$$4e + 2H_2O + O_2 \rightarrow 4OH^-.$$

Particulele care reacționează cu electronii catodului se numesc depolarizatori.

În cazul studiat de autori intervin polarizarea și depolarizarea. Variația potențialelor electrozilor după închiderea circuitului se numește polarizare. Înlăturarea sau micșorarea polarizării electrozilor se numește depolarizare. Aceasta determină funcționarea elementelor locale și duce la intensificarea procesului de coroziune. Prin polarizare se micșorează efectul coroziunii.

După I. I. Klinov, depolarizarea anodului poate fi provocată de agitarea soluției, de formarea ionilor complecși și de precipitarea produselor de coroziune.

În cazul studiat de autori, leșia de coloane este agitată prin barbotare cu gaze de CO_2, și apoi se

formează precipitate de hidroxid de fier care cauzează depolarizarea, deci intensificarea coroziunii.

După N. D. Tomaşov, coroziunea metalelor în soluţii de electroliţi, neutre sau slab acide, decurge din depolarizarea oxigenului.

După A. N. Fumkin, procesul de reducere catodică a oxigenului nu este un simplu proces de oxidare a hidrogenului, ci se desfăşoară după reacţia:

$$4e + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4OH^-,$$

iar catodul trebuie considerat ca electrod de oxigen, a cărui prezenţă este condiţionată de oxigenul care se acumulează continuu la catod.

Conţinutul de oxigen condiţionează coroziunea metalului. Viteza procesului de coroziune la depolarizarea oxigenului este proporţională cu viteza de pătrundere a oxigenului din gaze la suprafaţa catodului şi cu valoarea supratensiunii oxigenului.

În acelaşi timp, anozii difuzează ioni de fier care cu OH^- de la catod formează:

$$Fe^{2+} + 2OH^- \rightarrow Fe(OH)_2.$$

O parte din hidroxidul feros se oxidează foarte uşor la hidroxid feric:

$$4Fe(OH)_2 + O_2 + H_2O \rightarrow 4Fe(OH)_3.$$

Hidroxidul feric face parte cantitativ din produsul finit, în cazul acesta, din soda calcinată. Restul de hidroxid feros neoxidat se transformă în coloană în bicarbonat feros, care este solubil în leşia-mumă de coloană, în prezenţă de CO_2:

$$2Fe(OH)_2 + 4\,CO_2 \rightarrow 2Fe(HCO_3)_2.$$

În prezenţa oxigenului acesta se oxidează foarte uşor la carbonat bazic de fier:

$$4Fe(HCO_3)_2 + O_2 \rightarrow 4Fe(OH)CO_3 + 4CO_2 + 2H_2O,$$

care este insolubil şi care se găseşte astfel în soda calcinată.

Din analizele efectuate s-au găsit următoarele valori medii de Fe_2O_3 (în g/t sodă calcinată) la următoarele aparate:

AB.SB*: 50—150 g Fe_2O_3/t;
CB: 150—400 g Fe_2O_3/t;
CL: 250—580 g Fe_2O_3/t.

Se observă că în CB şi mai mult în CL conţinutul de Fe_2O_3 creşte rapid prin barbotarea leşiei cu CO_2, cauzînd depolarizarea continuă.

2. Acţiunea protectoare a ionului sulfhidric (S^{2-})

Cunoscîndu-se cauzele coroziunii care duc la creşterea conţinutului în oxizi de fier din soda calcinată, s-a studiat acţiunea protectoare a ionului sulfhidric, prin formarea de către acesta a unui strat protector de sulfură de fier, care s-a dovedit a fi rezistent atît la coroziunea electrochimică cît şi la eroziunea produsă de cristalele de bicarbonat.

Conform teoriei peliculei a lui A. V. Kistiakovski, stratul protector trebuie să fie chimic inert în condiţiile mediului de lucru, omogen şi fără pori, iar grosimea lui să fie cît mai uniformă, spre a fi evitate procesele catodice.

De asemenea, pelicula protectoare trebuie să aibă o conductibilitate electrică cît mai scăzută, pentru înlăturarea proceselor electrochimice, ca urmare a acţiunii soluţiei de electrolit asupra fierului.

Stratul de oxid de fier superficial al metalului, în prezenţa ionului sulfhidric, reacţionează imediat în mediu bazic, neutru sau slab acid, cu formare de sulfură de fier:

$$2FeO + 2S^{2-} \rightarrow 2FeS + 2O^{2-};$$
$$Fe_2O_3 + 3S^{2-} \rightarrow 2FeS + S + 3O^{2-}.$$

Sulful se formează în stare coloidală fină şi trece aproape cantitativ în leşia de filtru, la filtrarea bicarbonatului brut. Sulfura de fier formează un strat omogen, fără pori şi aderent la suprafaţa metalului ca şi oxidul de fier.

Această reacţie se poate demonstra cu o ţesătură de sîrmă de fier, complet ruginită, care, scufundată într-o leşie de AB.SB ce conţine minimum 1 DN/20* ioni S^{2-}, îşi schimbă culoarea din galben-brun în negru. Privind printr-o lentilă, stratul format apare omogen, uniform şi fără pori.

Conductibilitatea electrică scăzută a peliculei de sulfură de fier s-a pus în evidenţă în felul următor:

— Ţeava de răcire folosită la măsurarea potenţialului de electrod s-a oxidat pe suprafaţa interioară şi apoi s-a introdus leşie de CB, care conţinea 0,8 DN/20 ioni S^{2-}. Apoi, s-a măsurat potenţialul de electrod, găsindu-se valori între 50 şi 80 mV, adică de 3—6 ori mai mic faţă de potenţialul de electrod dat de leşia de CB lipsită de ioni S^{2-}. Aceasta însemnă că pelicula de FeS a format un strat izolant electric între suprafaţa metalului şi leşie.

Rezultă că prin utilizarea leşiilor cu ioni sulfhidrici conţinutul de oxid de fier din soda calcinată trebuie să se reducă de la circa 220 la circa 40 g/t.

Prin agitarea leşiilor în AB.SB, CB şi CL şi prin eroziune, stratul pelicular de FeS poate fi deteriorat, creînd astfel posibilitatea reînceperii procesului catodic. În acest caz, la suprafaţa fierului se formează oxid feros, care, însă, datorită prezenţei ionului sulfhidric, trece imediat în sulfură de fier:

$$FeO + S^{2-} + H_2O \rightarrow FeS + 2OH^-,$$

astfel că stratul pelicular protector s-a regenerat imediat.

Pelicula erodată şi căzută în leşia de AB.SB şi CB, de culoare neagră, ajungînd în CL, se dizolvă prin barbotare puternică şi prin exces de CO_2 sub presiune, trecînd în bicarbonat feros solubil în leşie-mumă:

$$FeS + 2CO_2 + 2H_2O \rightarrow Fe(HCO_3)_2 + H_2S$$
$$2H_2S + O_2 \rightarrow 2H_2O + 2S.$$

Acidul carbonic pune în libertate H_2S, în mediul acid din coloane, deoarece are un grad de disociere de 2,4 ori mai mare decît al acidului sulfhidric: gradul de disociere al H_2CO_3 este de 0,0017, pe cînd al H_2S este de 0,0007.

* AB.SB — aparat absorber-scruber. În acest aparat se prepară saramura amoniacală, respectiv se absoarbe amoniac în saramură (clorură de sodiu purificată).
CB — coloană de carbonatare.
CL — coloană de precipitare.

* DN/20 — mod uzual de a exprima concentraţiile soluţiilor în industria sodei.

Această reacție este cea mai importantă, deoarece sulfura de fier insolubilă se transformă în bicarbonat feros (carbonat oxid feros), care este solubil în leșia de CL. Punctele negre și culoarea verde-închis a leșiilor de AB.SB și CB la ieșirea din coloane dispar, și bicarbonatul de sodiu brut este alb.

Solubilitatea $Fe(HCO_3)_2$ în leșia-mumă a coloanelor este de 0,015%.

În felul acesta, nu mai este necesar ca stratul pelicular protector să fie inert chimic față de mediul agresiv.

Principal este ca în leșiile din AB.SB și CB să se asigure un exces de ioni sulfhidrici, spre a da posibilitatea regenerării stratului protector de sulfură de fier. Practic, acest exces va fi de 1 DN/20 în leșiile din AB.SB și CB.

3. Surse de ioni sulfhidrici

În vederea asigurării menținerii excesului de ioni sulfhidrici în leșia de AB.SB și CB, s-au studiat posibilitățile obținerii unor materiale producătoare de ioni sulfhidrici. Produsele chimice care pot genera acești ioni sînt: acidul sulhidric, sulfura de sodiu, sulfura de amoniu, sulfura de calciu.

Acidul sulfhidric se poate obține prin reacția dintre sulfură de fier și acidul clorhidric:

$$FeS + 2HCl \rightarrow FeCl_2 + H_2S.$$

Întrucît nu dispunem de sulfură de fier în stare naturală, ci numai de pirite de flotație, care la prăjire trec direct în oxizi de fier și SO_2, industrial această metodă nu se poate aplica. De asemenea, sursă naturală de H_2S în stare gazoasă nu avem disponibilă.

Sulfura de sodiu se obține industrial prin reducerea sulfatului de sodiu în prezență de cărbune:

$$Na_2SO_4 + 4C \rightarrow Na_2S + 4CO.$$

Sulfura de sodiu obținută este în stare topită, care apoi se solidifică la o temperatură sub 920°C.

Sulfura de sodiu poate fi obținută și prin topirea unui amestec omogen de sodă calcinată praf și sulf praf, la o temperatură de peste 1 000°C. Reacția care are loc este următoarea:

$$2Na_2CO_3 + 3S \rightarrow 2Na_2S + 2CO_2 + SO_2.$$

Sulfura de sodiu în soluție poate fi obținută, de asemenea, prin fierberea sulfului într-o soluție de hidroxid de sodiu. Reacția care are loc este următoarea:

$$3S + 6NaOH \rightarrow 2Na_2S + Na_2SO_3 + 3H_2O.$$

Dizolvarea sulfului se face la cald la circa 110°C și se face cu atît mai bine cu cît concentrația soluției de hidroxid este mai mare și cu cît granulația sulfului este mai mică. Dacă sulful se găsește în exces, acesta reacționează cu sulfitul de sodiu, care trece în tiosulfat de sodiu conform reacției:

$$S + Na_2SO_3 \rightarrow Na_2S_2O_3.$$

În cazul unui exces mai mare de sulf decît cel necesar, acesta se va lega covalent cu sulfura de sodiu, formînd polisulfura de sodiu, de tipul Na_2S_n (în care n=2—7).

Formarea polisulfurilor de sodiu se identifică după coloratia galben-portocalie-roșie a soluției. În cazul unui timp prea îndelungat de reacție și în special datorită agitării soluției, polisulfurile de sodiu vor reacționa cu oxigenul din aer, obținîndu-se tiosulfat de sodiu.

Prin încercări experimentale, sulful legat covalent în polisulfuri s-a dovedit inactiv din punctul de vedere al protecției anticorosive; sulful legat covalent poate fi pus ușor în libertate prin simpla amestecare a soluției de polisulfuri cu leșia de filtru.

În vederea obținerii unui randament cît mai mare în sulfură de sodiu față de sulful total, adică în vederea evitării formării de polisulfuri și tiosulfat, se recomandă următoarele:

— doza de hidroxid de sodiu se va calcula de fiecare dată în funcție de concentrația soluției de NaOH. De exemplu: în cazul unei concentrații a leșiei de 300 DN/20 NaOH, 1 m^3 leșie conține: 300 DN/20 × 2 kg/DN m^3/20 = 600 kg/m^3.

Necesarul de sulf se calculează stoechiometric:

$$\frac{600 \text{ kg NaOH} \times 96 \text{ kg S}}{240 \text{ kg NaOH}} = 240 \text{ kg S},$$

deci, la 1 m^3 leșie de concentrație 300 DN/20 = 600 kg/m^3, se vor doza 240 kg sulf;

— temperatura soluției de sodă caustică înainte de dizolvarea sulfului va fi de 100—110°C;

— sulful va fi în prealabil măcinat la o finețe de maximum 1 mm;

— dozarea sulfului se va face sub agitare; după dizolvare, soluția se răcește la 30—40°C, și apoi se dozează în circuit; nu se va doza soluția la o temperatură mai ridicată, deoarece în acest caz se pot forma produși inactivi, respectiv ionul sulfhidric poate trece în ioni tiosulfurici și sulfit.

Sulfura de amoniu se poate obține prin barbotarea unui curent de hidrogen sulfurat gazos într-o soluție apoasă amoniacală:

$$2NH_3 + H_2S \rightarrow (NH_4)_2S.$$

Metoda nu se poate utiliza industrial din lipsă de sursă naturală de H_2S.

O sursă naturală de sulfură de amoniu o constituie apele amoniacale sulfuroase de la cocserii.

Încercările îndreptate spre sinteza sulfurii de amoniu din sulf și amoniac sintetic nu au dat rezultate. În acest scop, s-a făcut un amestec stoechiometric de sulf și amoniac sintetic spre a obține $(NH_4)_2S$. Chiar după un timp de reacție de trei luni de zile, reacția practic nu a avut loc.

S-au efectuat încercări în vederea îmbogățirii în H_2S a apelor amoniacale sulfuroase de la cocserii. În acest sens, s-au preparat polisulfuri de amoniu din sulf și sulfură de amoniu în amoniac;

$$(NH_4)_2S + S_n \rightarrow (NH_4)_2S_{n+1}$$

în care n = maximum 8.

Polisulfura de amoniu rezultă prin legarea covalentă a sulfului de sulf din sulfura de amoniu. Reacția decurge cu viteză relativ mare, la temperatura de 25—30°C și la presiunea atmosferică.

S-a experimentat dizolvarea de sulf elementar în apă amoniacală de cocserii. S-a utilizat apă

Tabela 1

Substanța	Timpul de dizolvare, h	Comportarea la diluare cu:			Comportarea la fierbere
		apă	amoniac	leșie filtru	
$(NH_4)_2S$	—	stabil	stabil	stabil	stabil
$(NH_4)_2S_2$	2				
$(NH_4)_2S_3$	5				
$(NH_4)_2S_4$	11				
$(NH_4)_2S_5$	24				
$(NH_4)_2S_6$	24				
$(NH_4)_2S_7$	24	instabil	instabil	instabil	instabil
$(NH_4)_2S_8$	24				
$(NH_4)_2S_9$	24				

amoniacală cu 24 g/l H_2S, la care s-au adăugat 100 g/l sulf și apoi 50 g/l sulf. În ambele cazuri dizolvarea a fost completă, iar culoarea a devenit mai închisă, pe măsură ce crește concentrația în sulf, datorită formării de polisulfuri superioare.

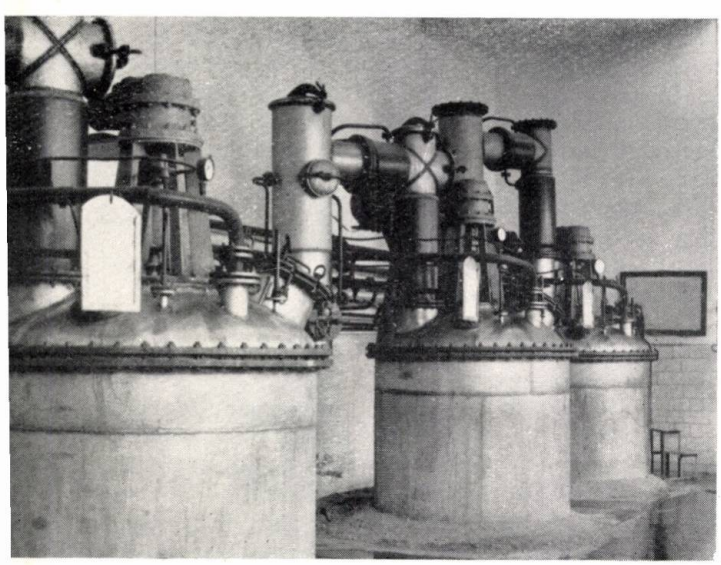
Apoi s-au efectuat încercări asupra stabilității polisulfurilor de amoniu la diluare cu apă, apă amoniacală și leșie de filtre, precum și asupra stabilității față de temperatură.

În ipoteza că dozarea sulfurii de amoniu se va face în leșia de filtru și deci descompunerea se va face în distilator, s-au efectuat probe de distilare cu adaos de polisulfuri de amoniu în proporție

Tabela 2

Substanța	H_2S, g/l			Îmbogățirea în H_2S, %
	corespunzător sulfurii, *a*	determinat din polisulfură, *b*	diferența (*b*−*a*)	
$(NH_4)_2S$	13,6	13,6	—	—
$(NH_4)_2S_2$	13,6	25,6	12,0	95
$(NH_4)_2S_3$	13,6	26,3	12,7	96,5
$(NH_4)_2S_4$	13,6	32,8	19,2	120
$(NH_4)_2S_5$	13,6	33,43	19,8	122

Fabrica Transilvania — Un aspect al reactoarelor de la atelierul de fierbătorie.



corespunzătoare cantității necesare pentru un consum de 1,5 kg H_2S/t de sodă calcinată.

Rezultatele sînt redate în tabela 2.

La încercările experimentale efectuate într-o instalație industrială cu polisulfuri de amoniu cu formula $(NH_4)_2S_2$ și $(NH_4)_2S_3$, nu a avut loc o îmbogățire în H_2S cu circa 90%, deoarece s-a constatat că în condițiile industriale are loc separarea de sulf coloidal chiar din polisulfurile de amoniu cu termen mic de S_2 și S_3. Aceasta înseamnă că sulful este adiționat covalent și nu are posibilitate chimică de a reacționa cu hidroxizii de fier spre a trece în sulfură de fier.

Sulfura de calciu se poate obține prin reducerea cu cărbune a sulfatului de calciu (ghips) după reacția:

$$CaSO_4 + 4C \rightarrow CaS + 4CO.$$

O altă metodă de obținere a sulfurii de calciu este prin reducerea sulfatului de calciu la temperatură ridicată (circa 900°C) cu gaz metan, unde are loc reacția:

$$3CaSO_4 + 4CH_4 \rightarrow 3CaS + 4CO + 8H_2O.$$

În încercările efectuate în laborator s-a obținut un produs ce conținea peste 86% CaS.

De asemenea, s-au efectuat încercări pentru obținerea sulfurii de calciu prin dizolvarea la cald a sulfului într-o suspensie apoasă de hidroxid de calciu.

Se obțin polisulfuri de calciu, care, însă, în încercările industriale, s-au dovedit a fi ineficace, din cauza vitezei foarte mici de reacție. Metoda nu poate fi aplicată în industria sodei, unde timpul de trecere a laptelui de var prin aparatură este de maximum 40 min.

4. Rezultate experimentale

La Uzinele de produse sodice din Ocna-Mureș s-a utilizat dozarea de ape amoniacale sulfuroase de cocserii și polisulfuri de sodiu, obținute prin dizolvarea sulfului praf în leșie caustică.

La Uzinele de produse sodice din Govora se utilizează dozarea de sulfură de sodiu.

În cazurile în care nu s-a utilizat dozarea de ioni sulfhidrici, folosindu-se numai amoniac sintetic, s-a obținut sodă calcinată la care oxidul de fier era cuprins între 200 și 300 g Fe_2O_3/t de produs.

Prin dozarea de ion sulfhidric în așa fel încît în saramura amoniacală concentrația de H_2S să fie de minimum 0,6 DN/20 s-a putut obține sodă calcinată care conținea 20—30 g Fe_2O_3/t, deci produsul finit corespunde calității superioare din punctul de vedere al conținutului de fier (maximum 60 g Fe_2O_3/t).

Din cele arătate rezultă că cel mai economic este procedeul cu ape amoniacale sulfuroase, apoi cu sulfură de sodiu, și cel mai scump este cel cu polisulfuri de sodiu.

Cantitatea produsă de ape amoniacale sulfuroase și sulfura de sodiu tehnică nu poate acoperi și necesarul celor două uzine de sodă din care cauză în vederea completării cu ioni sulfhidrici se utilizează și procedeul de îmbogățire prin dozare de polisulfuri de sodiu preparate în uzină din leșie caustică și sulf măcinat.

V. Ionescu

Ierbicidul 2,4-D (acidul diclorfenoxiacetic)

Începînd cu anul 1944, o dată cu observaţia făcută că acidul 2,4-diclorfenoxiacetic (2,4-D) are acţiune specifică asupra anumitor plante, distrugînd pe unele şi lăsînd neatinse pe altele, s-a pus problema utilizării lui, în special, pentru distrugerea buruienilor din culturile de cereale, înlocuind astfel « plivitul », care cere un număr mare de braţe de muncă şi deci este o operaţie costisitoare.

Ierbicidul 2,4-D are marele avantaj că acţionează sistemic, adică pătrunde în plantă şi, astfel, este difuzat prin întreaga structură a plantei. În acest mod planta întreagă este distrusă — rădăcina şi tulpina —, şi nu numai porţiunea care a fost stropită. Acţiunea specifică a acidului 2,4-D constă în distrugerea buruienilor dicotiledonate (buruieni cu frunză lată), în culturile din clasa monocotiledonatelor, îndeosebi în plantele din familia gramineelor, cum sînt: grîul, orzul, secara şi orezul, pe care le lasă neatinse.

Acidul 2,4-D se livrează agriculturii fie sub formă de sare de sodiu, fie sub formă de esteri (izopropilic, butilic, glicolbutilic etc.) sau sub formă de săruri de amine (folosind în special compuşi de tipul dimetilaminei sau etanolaminei pentru neutralizarea acidului 2,4-D).

Ierbicidul 2,4-D este eficace în concentraţii foarte mici, şi anume se utilizează la tratarea unui hectar de teren cultivat, circa 0,5—2 kg, ceea ce aduce mari economii în privinţa preţului de cost, cu care intervine la plivitul chimic ierbicidul propriu-zis. Creşterea producţiei de cereale la hectar este de circa 20%.

Sarea de sodiu a acidului 2,4-D se utilizează sub formă de soluţii în apă, la concentraţii de circa 0,5%, în funcţie de tipul aparatului de stropire.

Cea mai favorabilă perioadă de stropire este a doua jumătate a lunii aprilie, cînd înălţimea cerealelor atinge 15—20 cm, respectiv cînd buruienile din cultura tratată, cum este rapiţa de exemplu, au 3—4 frunzuliţe.

Procedeele chimice pentru distrugerea buruienilor s-au aplicat începînd cu deceniul al treilea al secolului nostru. Majoritatea acestor compuşi chimici nu erau selectivi, ei distrugeau întreaga vegetaţie, indiferent de specie. Aceste ierbicide în majoritate erau de natură anorganică, şi anume: clorură de sodiu, clorat de sodiu, arsenit de sodiu, diverşi boraţi. Mai tîrziu s-au folosit în agricultură ca ierbicide şi produse organice, ca: benzen clorurat şi diverşi fenoli substituiţi, cum este, de exemplu, sarea de amină a dinitro-orto-secundar-butilfenolului, dar aceste produse distrugeau plantele numai prin contact, şi pentru a avea o eficacitate bună se utilizau cantităţi apreciabile de ierbicid.

★

În prezent, ierbicidul 2,4-D se foloseşte pe scară mondială pentru a distruge un număr de peste 100 tipuri de buruieni comune. Se foloseşte pentru distrugerea buruienilor din grîu, secară, porumb, orz, orez şi trestie de zahăr. De asemenea, se foloseşte pentru distrugerea buruienilor de-a lungul liniilor de forţă, şoselelor, canalelor şi căilor ferate. Pe peluze şi pe terenurile de sport, 2,4-D distruge de asemenea scaieţii, păpădiile şi desişurile de pe păşuni (în acest ultim caz de obicei în combinaţie cu ierbicidul 2,4,5-T, care este mai eficace împotriva plantelor lemnoase).

2,4-D se foloseşte de asemenea şi numai pentru modificarea creşterii plantelor. În concentraţii foarte mici, produsul este eficace pentru stimularea înfloririi ananasului. O cantitate de circa 28 g de 2,4-D este suficientă pentru a produce înflorirea mai devreme la peste 100 000 de mii de plante de acest tip. 2,4-D este de asemenea eficace şi pentru prevenirea căderii premature a merelor, portocalelor şi a altor fructe.

Ierbicidul 2,4-D se utilizează rareori sub formă de acid nemodificat. El se utilizează sub formă de sare de sodiu sau amine dizolvate în apă, sau esterii respectivi dizolvaţi în uleiuri (soluţii) şi sub formă de emulsii ulei — apă împreună cu un emulgator.

Deşi acidul 2,4-D sau sarea sa de sodiu se pot aplica şi în stare pulverulentă, acest mod de aplicare constituie o problemă, căci praful poate fi dus de vînt pe terenurile învecinate, distrugînd eventual recolte susceptibile la acest ierbicid, cum sînt: bum-

bacul, roșiile, vița de vie, fasolea etc. În cazul aplicării prin procedeul de stropire, dimensiunile picăturilor pot fi reglate cu precizie prin alegerea ajutajului de stropire corect, reducînd astfel la minimum posibilitatea ca ierbicidul să fie dus de vînt în timpul aplicării lui. Împrăștierea lichidului poate fi dirijată și controlată mai ușor decît a produselor pulverulente. Stropii, de altfel, udă mai uniform frunzișul și aderă mai bine la plante.

În prezent, cea mai mare parte din ierbicidul 2,4-D se utilizează în special în stare lichidă sub formă fie de sare a unei amine, fie de esteri. Foarte solubile în apă, sărurile de amine pot fi preparate ușor sub formă de soluții apoase. Aceste săruri ale acidului 2,4-D cu aminele sînt în general mai puțin volatile decît esterii, ceea ce poate reprezenta un avantaj important dacă în imediata vecinătate există culturi susceptibile, ca pătlăgele roșii, fasole sau bumbac. Pe de altă parte, aminele sînt ierbicide ceva mai puțin puternice decît esterii și nu pot fi folosite cu prea mult succes împotriva plantelor rezistente de tipul hățișurilor, în schimb ele sînt mai blînde și sînt utilizate acolo unde culturile sînt mai sensibile.

În ceea ce privește esterii, printre cei mai eficienți derivați ai ierbicidului 2,4-D sînt esterii metilic, etilic, izopropilic, butilic, octilic etc. Totuși, în ultimii ani, s-au utilizat esteri mai puțini volatili, cu greutate moleculară mai mare, ca, de exemplu, derivații butoxietilic, butoxipropilic sau butoxietoxipropilic. Comparați cu aminele, esterii sînt ierbicide mai puternice (active), fiind mai puțin solubili în apă, sînt mai puțin periclitați de a fi spălați de apele meteorice imediat după aplicarea lor.

Metode de fabricare a ierbicidului 2,4-D

Indiferent de metoda aleasă, materiile prime utilizate la fabricarea acidului 2,4-D sînt: fenolul, clorul, acidul monocloracetic, hidroxidul de sodiu și acidul clorhidric.

Se cunosc două procedee principale pentru prepararea acidului 2,4-D:

1. Se condensează fenolul cu acid monocloracetic în prezență de hidroxid de sodiu, după care se pune în libertate acidul fenoxiacetic, care se clorurează la acidul 2,4-D.

2. Fenolul se clorurează la 2,4-diclorfenol, după care se face condensarea cu acidul monocloracetic, în prezență de hidroxid de sodiu. Sarea de sodiu a acidului 2,4-D se filtrează, se usucă și se utilizează ca atare, sau cu acid clorhidric se trece în acidul respectiv, care, mai departe, se poate transforma în săruri cu amine sau esteri.

Dintre aceste două metode, ultima a căpătat o extindere mai mare și aproape în majoritatea țărilor se aplică cu succes. Se face remarca că producția mondială de acid 2,4-D se ridică la un tonaj considerabil, apreciat la zeci de mii de tone anual.

Prima metodă de preparare a acidului 2,4-D prezintă în special următoarele greutăți mai importante:

— La condensarea fenolului cu acidul monocloracetic în prezența hidroxidului de sodiu, prin faptul că spre sfîrșitul condensării masa de reacție devine vîscoasă, avînd tendința de a se prinde în masă și cîteodată de a opri chiar agitarea, șarja poate fi ratată.

— Clorurarea acidului fenoxiacetic se poate face în stare topită, la temperaturi de circa 140—150°C, sau în suspensie apoasă, la o temperatură de circa 94—98°C.

— Prin clorurarea acidului fenoxiacetic topit, din cauza temperaturii înalte la care se face clorurarea, se formează rășini care micșorează randamentul în acid 2,4-D și totodată îl impurifică, dînd un produs de calitate inferioară. Șarjele nu sînt reproductibile, obținîndu-se produse cu concentrații diferite în acid 2,4-D.

— La clorurarea suspensiei în apă a acidului fenoxiacetic este necesar un vas cu agitare și rezistent la coroziunea acidului clorhidric — problemă de coroziune foarte importantă avînd în vedere și faptul că clorurarea se face în jurul temperaturii de circa 100°C.

În acest caz produsul final obținut — acidul 2,4-D — este mai pur, și randamentul este mărit, față de clorurarea în topitură.

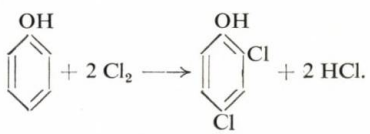
Aplicarea metodei a doua prezintă două soluții:

A. În cazul că se urmărește realizarea procesului principal de sinteză (clorurarea și condensarea) în vase obișnuite din OL procesul tehnologic se desfășoară conform schemei tehnologice 1, care cuprinde 12 faze, [1].

B. În cazul că avem la dispoziție vase căptușite cu email antiacid și vase din oțel inoxidabil, procesul tehnologic se desfășoară conform schemei tehnologice 2, care cuprinde 9 faze, [2].

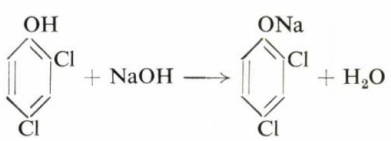
Reacțiile principale ale sintezei acidului 2,4-D după procedeul *A* sînt următoarele:

a. **Clorurarea**

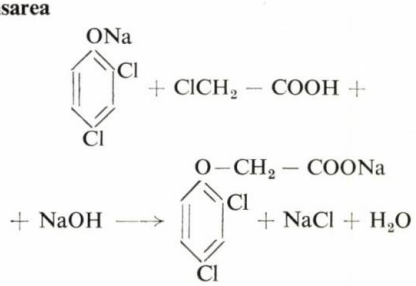


Reacții secundare: se formează și cantități foarte mici de monoclorfenol și triclorfenol.

b. **Neutralizarea**



c. **Condensarea**



Sarea de sodiu a acidului 2,4-D

Acest proces tehnologic — conform procedeului *A* — se va aplica într-o instalaţie industrială de mare capacitate. El cuprinde 12 faze, şi anume: şapte faze principale şi cinci faze secundare, după cum urmează:

Faze principale

I. Clorurarea.
II. Neutralizarea.
III. Condensarea.
IV. Răcirea.
V. Filtrarea.
VI. Uscarea şi măcinarea.
VII. Ambalarea.

Faze secundare

VIII. Recuperarea diclorfenolului din apele-mume prin acidulare.
IX. Purificarea diclorfenolului recuperat prin distilare cu vapori de apă, şi apoi neutralizarea lui cu soluţie de hidroxid de sodiu (identică cu faza a II-a).
X. Absorbţia acidului clorhidric.
XI. Purificarea atmosferei de praf şi vapori.
XII. Tratarea apelor reziduale acide.

Procesul tehnologic *A* (schema 1) **pe faze**

Operaţii principale

I. Clorurarea

Fenolul topit şi foarte bine uscat, astfel ca să nu conţină mai mult de 0,3 % umiditate, se introduce cu o pompă într-un clorurator confecţionat din OL. Cloruratorul este un recipient cilindric, vertical, prevăzut cu manta pentru încălzire şi răcire. La o temperatură de circa 80°C, fenolul se clorurează cu clor gazos, iar lichidul de clorurare se recirculă tot timpul cu ajutorul unei pompe centrifuge. Clorurarea se continuă pînă cînd o probă din produsul clorurat are punctul de congelare cel puţin 37°C.

II. Neutralizarea

Neutralizarea diclorfenolului se execută într-un vas cilindric, vertical, prevăzut cu dispozitiv de agitare, tip paletă. Vasul este confecţionat din OL. În vas se introduce mai întîi o cantitate de soluţie de hidroxid de sodiu de circa 20 %. Cantitatea încărcată de hidroxid de sodiu este corespunzătoare cantităţii de diclorfenol preparate în cloruratorul ales pentru faza I.

Soluţia de diclorfenolat de sodiu se trimite apoi în vasul de depozit pentru diclorfenolat de sodiu (vas cilindric, orizontal, confecţionat din OL).

III. Condensarea

Condensarea se execută într-un vas cilindric, vertical, prevăzut cu manta dublă pentru încălzire sau răcire şi amestecător tip elice.

La condensare sînt următoarele operaţii:

Se introduce mai întîi cu o pompă centrifugă în vas o cantitate precisă de soluţie de diclorfenolat de sodiu, în funcţie de concentraţia diclorfenolatului de sodiu, apoi se pune în funcţiune agitatorul şi se începe încălzirea reactorului.

După ce temperatura diclorfenolatului de sodiu atinge 80°C, se începe transvazarea soluţiei de acid monocloracetic, cu presiune de aer, în vasul de condensare. Cantitatea de acid monocloracetic se introduce într-un mic exces faţă de diclorfenolatul de sodiu (raportul molar acid monocloracetic faţă de diclorfenolat de sodiu este 1,05). Concomitent cu introducerea soluţiei de acid monocloracetic se introduce şi o soluţie de hidroxid de sodiu 20 %, astfel ca mediul de reacţie să fie tot timpul alcalin, şi anume pH = 10 — 10,5. Introducerea acidului monocloracetic durează circa 10 min.

Temperatura în vasul de condensare se menţine la 105—107°C cu ajutorul aburului de încălzire sau al apei de răcire, trecute prin mantaua vasului de condensare.

După ce se atinge pH = 10,5 începe precipitarea ierbicidului 2,4-D (sarea de sodiu a acidului 2,4-diclorfenoxiacetic), ceea ce se observă şi din schimbarea culorii amestecului din negru în roz-liliachiu. La începutul precipitării, cînd soluţia începe să se îngroaşă destul de mult, se adaugă şi o cantitate de circa 300—400 l soluţie-mumă rezultată de la filtrarea ierbicidului 2,4-D, care ajută la subţierea soluţiei şi totodată împiedică spumarea ei prea abundentă.

După terminarea precipitării, care durează circa 30—40 min, temperatura se menţine la 105—107°C timp de 2,5—3 ore pentru finisarea reacţiei; în tot acest interval de timp se menţine pH-ul la valoarea de 10,5 prin adăugare de soluţie de hidroxid de sodiu.

IV. Răcirea

Soluţia ce conţine precipitatul de sare de sodiu a acidului 2,4-D se transvazează într-un vas de răcire prevăzut cu manta dublă şi agitator.

V. Filtrarea

După ce soluţia atinge cel puţin 40°C se filtrează sub vid pe un filtru tambur « Oliver » unde se spală cu apă, pentru îndepărtarea excesului de hidroxid de sodiu şi clorură de sodiu.

VI. Uscarea şi măcinarea

Precipitatul spălat şi cu o umiditate de circa 30 % se usucă pe un uscător cu valţuri şi apoi se macină într-o moară cu ciocane, şi materialul se depozitează într-un buncăr.

VII. Ambalarea

Ambalarea produsului măcinat se face cu ajutorul unei instalaţii semiautomate de dozare şi cîntărire, în pungi speciale de 1 şi 4 kg capacitate.

Operaţii secundare

VIII. Recuperarea diclorfenolului din apele-mume, rezultate de la filtrarea sării de sodiu a acidului 2,4-D, *prin acidulare cu acid clorhidric*

Soluţia rezultată de la filtrare se trimite în rezervoare-decantoare. După decantare, soluţia se anali-

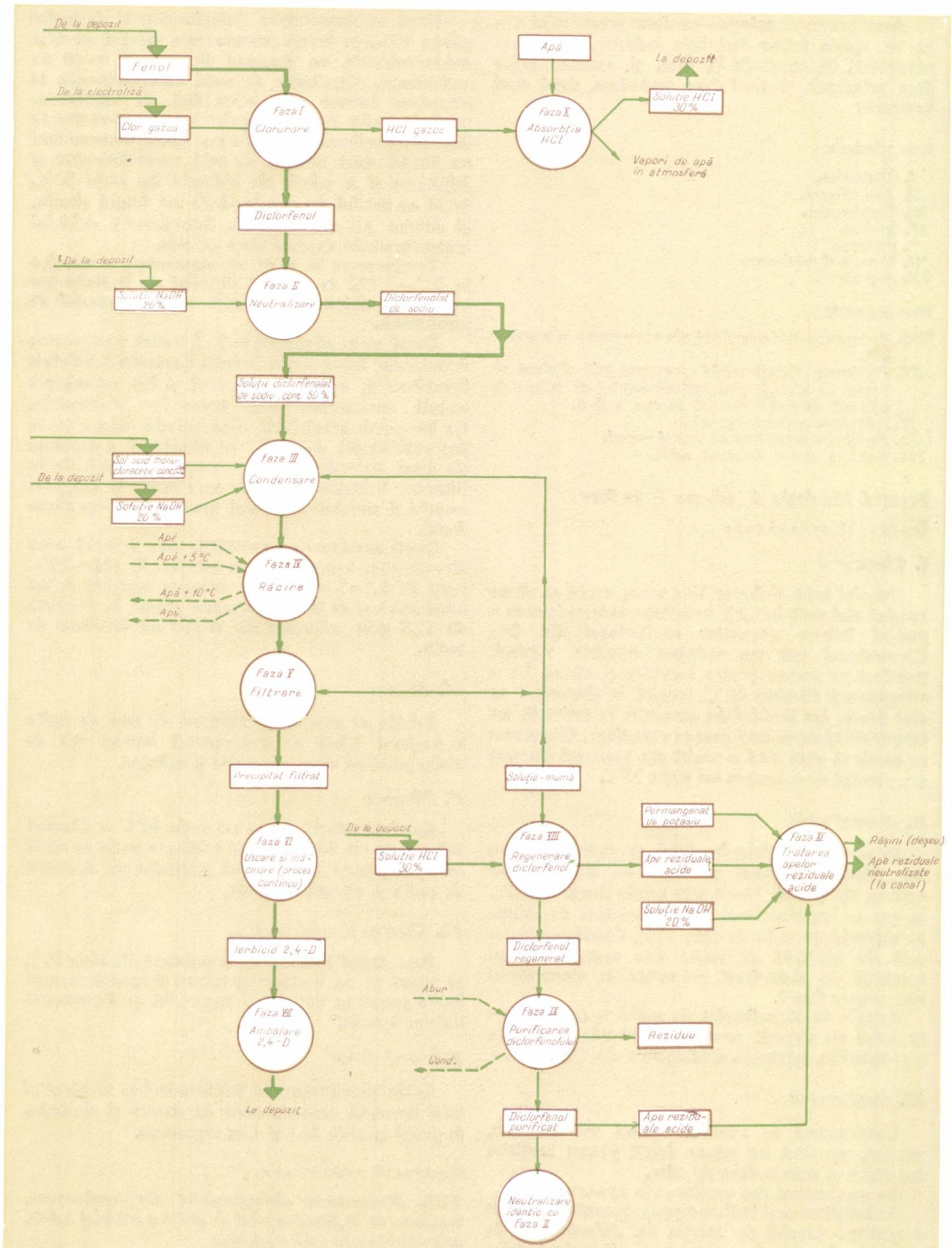


Fig. 1. Schema tehnologică conform procedeului *A*.

zează pentru a i se stabili conținutul în diclorfenol, și apoi se trimite într-un vas emailat antiacid cu agitare, unde se tratează cu acid clorhidric pînă la pH = 3, pentru a se pune în libertate diclorfenolul. Soluția rezultată se trimite într-un vas pentru decantare. Decantarea durează timp de 12—24 ore, după care, diclorfenolul decantat se trimite la un vas-depozit de diclorfenol regenerat.

IX. Purificarea diclorfenolului recuperat prin distilare cu vapori de apă

Diclorfenolul regenerat se trece într-un blaz de distilare cu manta dublă, confecționat din OL emailat antiacid. Blazul se încălzește cu abur, pentru a aduce diclorfenolul la temperatura de 100°C, cînd se începe distilarea cu vapori de apă a diclorfenolului. Diclorfenolul distilat, împreună cu vaporii de apă, trece printr-un condensator și apoi condensatul se colectează într-un vas din OL emailat. După decantarea diclorfenolului de apă, diclorfenolul distilat se trece într-un vas-depozit, de unde se trimite la condensare. Apele acide rezultate de la distilare se trimit la tratare cu permanganat de potasiu pentru denocivizare, după care se neutralizează cu hidroxid de sodiu și apoi se trimit la canal.

X. Absorbția acidului clorhidric

Acidul clorhidric rezultat de la clorurare antrenează cantități mici de fenol și diclorfenol, care sînt reținute într-o coloană de defenolare plină cu inele Raschig, iar produsul recoltat se trimite la recuperarea diclorfenolului (faza a VIII-a). Acidul clorhidric gazos, eliberat de micile cantități de fenol și diclorfenol, se trimite spre coloana de absorbție adiabatică.

Absorbția are loc în contracurent: gazele se introduc pe la partea inferioară a coloanei, iar apa fierbinte de stropire de 95°C se alimentează la partea ei superioară. Se obține o soluție de acid clorhidric de circa 30%.

XI. Purificarea atmosferei de praf și vapori

S-au prevăzut instalații de ventilație mecanică generală de absorbție și refulare, precum și ventilație de absorbție locală la vasele de condensare, răcire, uscătoare, mașinile de ambalare etc. Vaporii și praful captați vor fi spălați cu soluție de hidroxid de sodiu 5% într-un filtru cu spumă.

XII. Tratarea apelor reziduale acide

Apele reziduale acide impurificate cu fenol și diclorfenol, provenite de la regenerarea diclorfenolului și distilarea diclorfenolului regenerat, se colectează și apoi se tratează cu permanganat de potasiu praf, și soluția se agită cu aer timp de circa 30 min.

După barbotarea aerului se lasă soluția în repaus două ore, după care se scoate substanța neagră harțificată, care plutește la suprafața apei. După aceasta, se dă drumul din nou la aerul comprimat pentru agitarea soluției și se neutralizează cu o soluție de hidroxid de sodiu pînă la pH = 7.

Procesul tehnologic de la punctul *B*, conform schemei 2, folosește următoarele materii prime: diclorfenol, acid monocloracetic, hidroxid de sodiu, acid clorhidric și cuprinde nouă faze, dintre care șapte sînt principale, și două secundare.

Faze principale

I. Condensarea diclorfenolului cu acidul monocloracetic.
II. Punerea în libertate a diclorfenolului luat în exces.
III. Distilarea diclorfenolului.
IV. Punerea în libertate a acidului 2,4-D.
V. Filtrarea acidului 2,4-D.
VI. Uscarea acidului 2,4-D.
VII. Ambalarea acidului 2,4-D.

Faze secundare

VIII. Denocivizarea apelor reziduale.
IX. Epurarea aerului ce iese din uscător.

Procesul tehnologic *B* (schema 2) pe faze

Operații principale

I. Condensarea diclorfenolului cu acidul monocloracetic în prezența hidroxidului de sodiu

Într-un reactor din OL, prevăzut cu manta de abur, se încarcă cantități egale de hidroxid de sodiu 50% și apă. După aceasta se pompează în reactor un exces molar de 50% 2,4-diclorfenol. Amestecul format din aceste produse se agită continuu, în care timp se adaugă acidul monocloracetic. Reacția se efectuează la 60—80°C și durează 6—8 ore.

În decursul reacției, pH-ul se verifică la intervale de cîte o oră, pentru a se asigura menținerea lui la o valoare de peste 7.

Desfășurarea reacției se urmărește cu ajutorul analizelor chimice care se efectuează la intervale de 30 min. Reacția se întrerupe în momentul în care nu se mai observă creșterea concentrației sării de sodiu a acidului 2,4-D timp de 30 min.

Conținutul din reactor este apoi pompat într-un rezervor-tampon confecționat din OL.

II. Punerea în libertate a diclorfenolului luat în exces

Amestecul din rezervorul-tampon se trece într-un rezervor căptușit cu email antiacid, prevăzut cu agitator cu palete, în care se reglează pH-ul, prin adăugarea unei soluții de 33% acid clorhidric, astfel ca în final să se obțină pH = 5. În acest mod se transformă sarea de sodiu a diclorfenolului în diclorfenol liber cu separarea unei faze uleioase. Valoarea pH-ului nu se scade mai mult, pentru a nu provoca și precipitarea acidului 2,4-D.

III. Distilarea diclorfenolului în exces

Produsul din rezervorul pentru reglarea pH-ului este apoi pompat într-o coloană de distilare cu vapori de apă, căptușită cu cărămizi antiacide și umplută cu inele Raschig. Această coloană este încălzită la 100°C cu abur viu introdus pe la fundul coloanei.

Amestecul format din două faze este alimentat în apropierea capului coloanei. În decursul distilării, diclorfenolul și apa se obțin pe la vîrful coloanei.

După ce trece printr-un condensator din oțel inoxidabil, răcit cu apă în care temperatura coboară la circa 40°C, amestecul este introdus într-un decantor din oțel inoxidabil. Aici, apa se separă și trece la un rezervor pentru depozitare, spre a fi refolosită în proces, iar diclorfenolul este îndepărtat pe la fundul decantorului și este pompat la un rezervor de depozitare, spre a fi refolosit în proces. Reziduul din coloană (o soluție apoasă a sării de sodiu a acidului 2,4-D) se trece provizoriu într-un rezervor intermediar căptușit cu cărămizi antiacide.

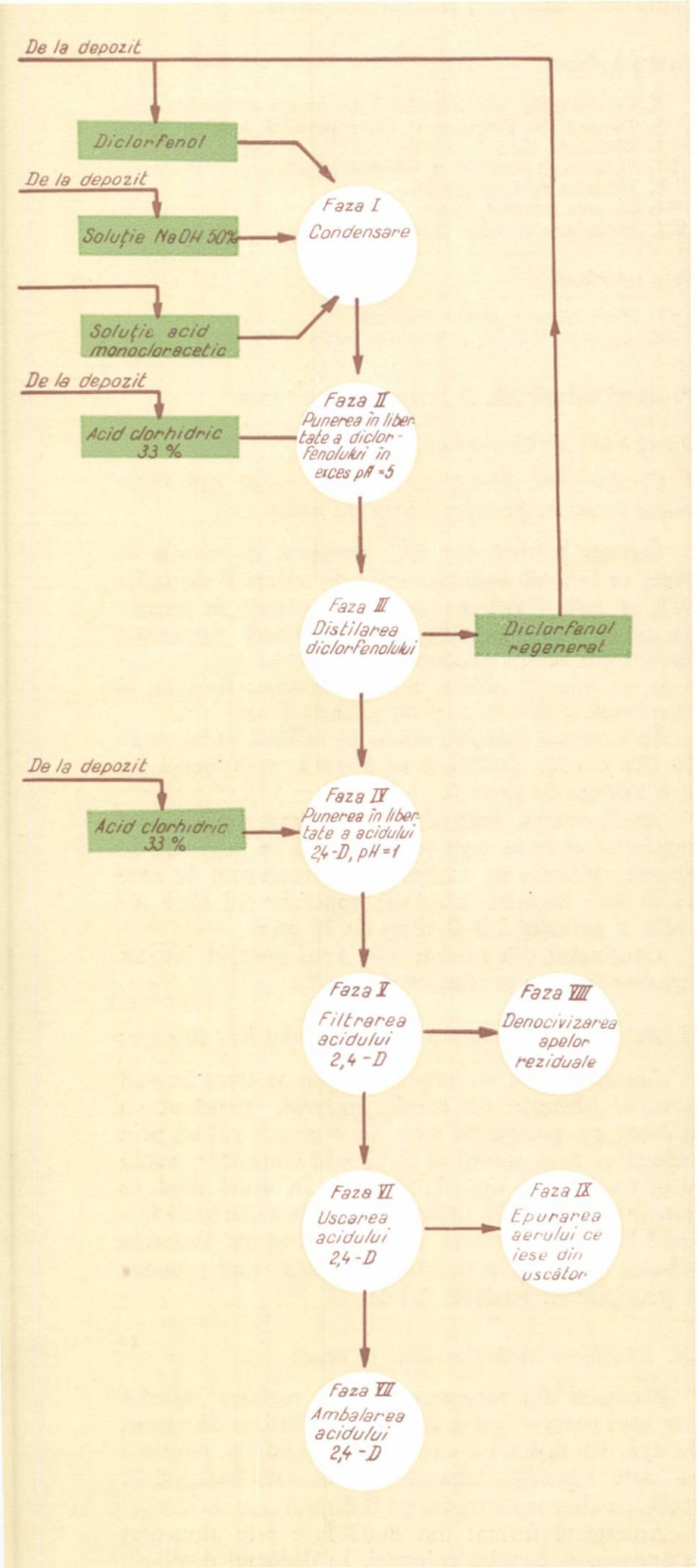


Fig. 2. Schema tehnologică conform procedeului *B*.

IV. Punerea în libertate a acidului 2,4-D

Din rezervorul intermediar produsul este pompat la un rezervor de acidulare unde se pune în libertate acidul 2,4-D. Aici se adaugă sub agitare soluție de acid clorhidric 33%, pentru a se coborî *p*H-ul la valoarea 1. Acest rezervor este prevăzut cu manta cu apă pentru răcire, pentru a menține produsul din interiorul său la temperatura mediului ambiant, deoarece procesul de conversie a sării de sodiu a acidului 2,4-D la acidul liber este puternic exotermic.

Acidul 2,4-D precipită destul de rapid sub formă de cristale albe fine.

V. Filtrarea acidului 2,4-D

După o oră, reacția este completă și suspensia groasă se pompează la un filtru rotativ, pentru a îndepărta majoritatea apei. Cristalele de acid 2,4-D se spală pe filtru, pentru a se îndepărta soluția de clorură de sodiu și acidul clorhidric.

VI. Uscarea acidului 2,4-D

Cristalele umede de la filtrare pot fi prelucrate prin una dintre următoarele trei căi:

— Uscare.
— Transformare în esteri.
— Transformare într-o sare a unei amine.

O parte din acidul 2,4-D rezultat de la filtrare, cu un conținut în umiditate de 25%, trece la un uscător cu rafturi, automat, în care conținutul său de apă se reduce sub 0,5%. Acest uscător are înălțimea de circa 4,5 m și conține 16 rafturi rotative. Produsul umed intră pe la partea superioară a uscătorului, cade de pe un raft pe celălalt printr-o serie de fante radiale. Produsul de pe rafturile rotative este împins mai departe de o serie de palete staționare. Durata de retenție în uscător este de circa o oră. Conținutul de umiditate a produsului care iese din uscător se controlează la intervale de o oră.

Căldura necesară pentru uscare se asigură cu un curent ascendent de aer cald de 100°C.

Trebuie să se acorde o atenție deosebită aerului evacuat din uscător, pentru a împiedica antrenarea acidului 2,4-D în atmosferă, de către acest curent de aer.

VII. Ambalarea acidului 2,4-D

Acidul 2,4-D de la uscător este preluat de un transportor cu lanț în sistem închis și dus la secția de ambalare. Produsul este ambalat în butoaie de fibră necăptușite de 50 sau 100 kg.

Operaţii secundare

VIII. Denocivizarea apelor reziduale

Filtratul rezultat de la filtrare, precum şi celelalte ape reziduale se trec printr-un canal special la sistemul de canalizare biochimic, în vederea evacuării ulterioare. Aici acţionează asupra filtratului o serie de bacterii, pentru a descompune acidul 2,4-D existent, înainte de evacuarea apelor reziduale la canal.

IX. Epurarea aerului care iese din uscător

Aerul din uscător trece mai întîi la un spălător cu apă care reţine o proporţie de circa 95% din praful de 2,4-D. Apa de la spălător trece apoi la filtrul pentru 2,4-D.

Deoarece spălătorul nu îndepărtează întreaga cantitate de praf de 2,4-D, aerul trece printr-o conductă subterană spre racordul pentru admisia aerului al unei staţii de forţă a fabricii. Aici, praful fin de 2,4-D din aer este descompus de către căldura cuptorului.

Produsul obţinut conform schemei tehnologice 1, aplicată în producţie în ţară noastră, a fost experimentat şi aprobat provizoriu de către Comisia interdepartamentală pentru avizarea produselor fitofarmaceutice în anul 1958.

Sarea de sodiu a acidului 2,4-diclorfenoxiacetic, obţinut prin acest procedeu, are următoarele caracteristici:

— aspect: praf fin, gri, cu nuanţă de roz, miroase puţin a diclorfenol, cu solubilitate medie în apă; pe sita de 0,6 mm rămîne circa 10–20% din greutate;
- conţinut în acid 2,4 D $73 \pm 3\%$
- insolubile în apă, maximum 0,5%
- umiditate şi apă de cristalizare, total maximum 8%
- punct de topire a acidului 2,4-D brut, precipitat cu HCl 132–135°C.

Bibliografie

1. Sipos, Z. În: Magyar Kémikusok Lapja, nr. 1, 1956, p. 9—11.
2. Sanderes H. J. şi Prescott, R. F. În: I.E.C., **51**, nr. 9, sept. 1959, p. 974–980.
3. Anghelescu, N. şi Burlacu, I. În: Rev. Chim. **11**, nr. 3, mart. 1960, p. 155–158.

Un aspect de la Combinatul chimic Borzeşti.

T. Ambruş şi A. Velniceriu

Obţinerea ierbicidului tricloracetat de sodiu

Tricloracetatul de sodiu (TCA) se utilizează pe scară largă în agricultură atît ca ierbicid cu acţiune selectivă sau totală cît şi pentru distrugerea vegetaţiei în terenurile neagricole. Utilizarea tricloracetatului de sodiu este ilustrată de creşterea rapidă a producţiei pe plan mondial cifrată la 10 000 t/an la nivelul anilor 1958—1959 [1]. Un rol deosebit de important îl are TCA în combaterea pirului *(Agropyron repens)*, fiind aproape singurul ierbicid ce poate combate această buruiană rezistentă [2, 3]. De asemenea TCA se foloseşte la combaterea ovăzului sălbatic *(Avena sativa)* în culturile de sfeclă de zahăr [2, 4], contra buruienilor în unele culturi tehnice şi furajere, ca bumbac, in, lucernă, tutun şi trifoi [2, 5, 6]. Tricloracetatul de sodiu mai poate fi utilizat în culturi de porumb înainte de însămînţare [7], în combaterea buruienilor în culturi de cartofi [2, 8, 9] şi pentru distrugerea vegetaţiei acvatice în sistemul de irigaţie [10].

Conform unor date recente, mecanismul acţiunii TCA constă în deranjarea sintezei acidului pantotenic în circuitul biochimic al plantelor [11].

Dintre metodele de sinteză a TCA importanţă practică au oxidarea cloralului la acid tricloracetic cu diferiţi oxidanţi [2, 12, 16] şi clorurarea acidului acetic sau a soluţiilor-mume ce se formează la fabricarea acidului monocloracetic [17 — 26], urmată de neutralizarea cu hidroxid de sodiu.

În primul caz se obţin randamente relativ scăzute. Dezavantajul principal al celei de-a doua metode constă în viteza mică a reacţiei de clorurare, mai ales la intrarea celui de-al treilea atom de clor, şi în formarea produselor secundare, de exemplu clorura de tricloracetil, volatile în condiţiile de reacţie. Productivitatea aparaturii este foarte scăzută; totodată mediul de reacţie este foarte agresiv, şi aparatura trebuie confecţionată din materiale speciale anticorosive.

Relativ recent a fost brevetată o metodă de obţinere a TCA prin tratarea hexacloracetonei (HCA) cu soluţie apoasă de hidroxid de sodiu, conform reacţiei [27]:

$$Cl_3C-CO-CCl_3 + NaOH \rightarrow Cl_3C-COONa + Cl_3CH$$

HCA se obţine prin clorurarea acetonei în două faze; prima fază constă în formarea unui amestec de di- şi tricloracetonă (numită în cele ce urmează, convenţional, tricloracetonă), care în a doua fază se clorurează catalitic pînă la HCA [28, 29]. Avantajele acestei ultime căi constă în folosirea materiilor prime ieftine şi accesibile, în productivitatea mare a aparaturii (s-a stabilit că plumbul este rezistent în ambele faze de clorurare) şi în posibilitatea de a folosi eventual aceeaşi aparatură în sinteza altui ierbicid important — sarea de sodiu a acidului 2,2′-diclorpropionic (Dalapon) [30]. Totodată, unul dintre produsele intermediare de sinteză, HCA, poate fi de asemenea folosit ca ierbicid [31].

Singurul produs secundar ce se formează este cloroformul.

Cu toate că această metodă este introdusă în industrie [1, 32], amănuntele şi condiţiile optime de sinteză nu sînt publicate în literatura de specialitate.

Tabela 1

Nr. probei	Temperatura de reacţie, °C	Raportul molar clor : acetonă	Debitul acetonă, g/h	Timpul, h	Produsul obţinut		n_D^{20}	d^{20}
					g	%		
1	80	3,3 :1	12,75	6,00	193	91,8	1,4772	1,463
2	80	3 :1	12,75	54,75	1 748	91,0	1,4775	1,462
3	70	3 :1	12,75	41,75	1 324	89,5	1,4765	1,459
4	90	3 :1	12,75	59,25	1 980	95,0	1,4780	1,463
5	80	3 :1	10,21	26,25	691	94,0	1,4780	1,470
6	80	3 :1	14,50	52,50	1 952	92,3	1,4775	1,465
7	80	3 :1	17,40	47,00	2 060	91,2	1,4770	1,460

Partea experimentală

1. *Sinteza tricloracetonei*

Clorurarea acetonei s-a efectuat printr-o metodă continuă. Aparatura a constat dintr-o coloană de sticlă cu diametrul interior de 45 mm umplută cu inele Raschig 4/4 mm, înălțimea umpluturii fiind de 360 mm. Coloana a fost răcită cu apă de temperatură constantă, care a circulat prin manta. În coloana umplută în prealabil cu tricloracetonă s-au introdus pe la partea inferioară, în echicurent, acetonă lichidă și clor; astfel, reacția a avut loc în pat de produs clorurat. Debitele de reactanți s-au măsurat în mod continuu. Produsul final din partea superioară a coloanei s-a deversat continuu într-un recipient, legat cu un refrigerent cu reflux, prin care s-au îndepărtat gazele reziduale. Nu s-a observat o antrenare apreciabilă a produselor lichide sau a vaporilor condensabili din coloană.

A fost cercetată influența raportului molar clor: acetonă și a temperaturii asupra randamentului și calității produsului, stabilindu-se productivitatea optimă a aparaturii.

Rezultatele obținute sînt arătate în tabela 1.

Din datele arătate reiese că parametrii optimi constau în raportul molar clor: acetonă stoechiometric (3,1) și temperatura de reacție 80—90°C. La intensificarea procesului în limitele studiate, randamentul rămîne practic constant, însă calitatea produsului scade. În condițiile probei *7*, s-a obținut un produs cu densitatea și indicele de refracție ce se află la limita inferioară acceptabile din punctul de vedere al prelucrării ce urmează. În condițiile probei *7*, încărcarea umpluturii este de circa 30 g acetonă/l/h, ceea ce corespunde la o productivitate de 75 kg triclor-acetonă/m³ umplutură/h. La distilarea în vid cu o coloană Vigreux de 30 cm lungime din tricloracetonă obținută în condițiile probei *7*, s-au izolat 25,5% 1,1-dicloracetonă cu p.f. = 30—35°C/19 mm, $n_D^{20} = 1{,}4498$; [33] p.f. = 117—119,5°C, $n_D^{20} = 1{,}4472$; 63,0% 1,1,3-tricloracetonă cu p.f. = 76—78°C/ 19 mm, $n_D^{20} = 1{,}4910$; [33] p.f. = 67 — 68°C/14 mm; $n_D^{20} = 1{,}4917$ și circa 6% fracțiune intermediară.

2. *Sinteza hexacloracetonei* (HCA)

Pentru obținerea HCA a fost folosită o coloană de sticlă cu diametrul interior de 20 mm umplută cu un strat de cărbune granulat, avînd înălțimea de 300 mm. Coloana a fost prevăzută cu încălzire electrică, cu reglare automată a temperaturii cu ajutorul unui termometru de contact plasat în centrul stratului de catalizator. Coloana a fost prevăzută de asemenea cu o manta pentru o mai bună izolare în condițiile regimului normal de lucru și pentru răcire cu aer, după încărcarea cu catalizator proaspăt. Alimentarea cu tricloracetonă s-a făcut continuu, cu un debit constant, printr-un dispozitiv de distribuire plasat la jumătatea înălțimii catalizatorului. Clorul s-a introdus pe la partea inferioară a coloanei. Produsul finit s-a descărcat discontinuu din partea inferioară a coloanei printr-un sifon. Introducerea tricloracetonei în centrul masei de catalizator este determinată de faptul că fracțiunile ușoare ale tricloracetonei se vaporizează la temperatura reacției și se clorurează în partea superioară a catalizatorului. În aceste condiții, în refrigerentul cu reflux, prin care se îndepărtează gazele reziduale, nu intră decît cantități mici de vapori care se condensează și se întorc în proces sub formă de reflux.

Tabela 2

Nr. probei	Temperatura de reacție, °C	Raportul clor: triclor-acetonă	Debitul triclor-acetonă, g/h	Timpul, h	Produs HCA		n_D^{20}	d^{20}
					g	%		
1	140	1,84	29,6	8,5	416	101	1,5108	1,715
2	150	1,84	29,6	11,0	563	104	1,5114	1,723
3	160	1,84	29,6	10,2	501	102	1,5118	1,724
4	160	2,80	18,5	7,0	213	100	1,5118	1,726
5	160	2,50	18,5	13,7	431	102	1,5103	1,725
6	160	2,00	18,5	7,0	222	103	1,5110	1,724
7	160	1,78	18,5	6,0	190	104	1,5108	1,724
8	160	1,64	18,5	12,5	387	103	1,5105	1,726
9	160	1,64	24,1	30,5	1 219	102	1,5108	1,725
10	160	1,64	30,2	37,7	1 897	101	1,5107	1,722

Cercetînd influența temperaturii, raportului clor: tricloracetonă și încărcării catalizatorului asupra reacției au fost obținute rezultatele arătate în tabela 2. Din aceste date rezultă că condițiile optime de reacție sînt: temperatura 150—160°C și raportul clor: triclor-acetonă 1,64—1,78 g/g. Conform compoziției de tricloracetonă arătată mai sus, pentru clorurarea ei pînă la HCA, teoretic se consumă 1,64 g clor/g tricloracetonă.

Ținînd seamă de faptul că volumul catalizatorului a fost de 95 cm³ în condițiile optime (proba *9*), productivitatea instalației a fost de 400—420 kg HCA brută/m³ catalizator/h. Ridicînd productivitatea pînă la 530 kg/m³/h (proba *10*) s-a observat o oarecare înrăutățire a calității produsului, și regimul coloanei a devenit critic, ceea ce s-a manifestat prin mărirea considerabilă a refluxului.

Folosind tricloracetona de o calitate inferioară ($D^{20} < 1{,}46$ și $n_D^{20} < 1{,}477$), evaporarea puternică a produselor volatile în coloană duce la înecarea ei și la greutatea menținerii temperaturii constante.

Lucrîndu-se continuu timp de 200 de ore în condițiile optime nu s-a observat nici o modificare a activității catalizatorului.

Pentru a îndepărta din HCA brută gazele dizolvate (circa 5% în greutate), aceasta a fost supusă degazării prin suflare cu aer. Ca urmare, s-a obținut HCA tehnică cu $n_D^{20} = 1{,}5110 - 1{,}5125$ și $D^{20} = 1{,}735 - 1{,}745$. La distilare în vid s-au obținut 95,5—97,5% HCA pură cu p.f. = 99—101,5°C/26 mm sau 86—89°C/13 mm; $n_D^{20} = 1{,}5110 - 1{,}5115$; [34] p.f. = 110°C/40 mm; $n_D^{20} = 1{,}5103$.

3. *Sinteza tricloracetatului de sodiu* TCA

Într-un balon cu trei gîturi, prevăzut cu agitator, termometru și pîlnie de picurare, s-a introdus cantitatea calculată de soluție de NaOH (200 g/l) și sub agitare și răcire cu apă, timp de o oră, s-a picurat

Tabela 3

Nr. probei	HCA			Temperatura de reacție, °C	NaOH, %	Produsul obținut		Conținutul în TCA, %
	moli	n_D^{20}	d^{20}			g	%	
1	2,5	1,5096	1,720	15—25	20	436	94,0	72,0
2	2,5	1,5124	1,735	15—25	10	473	102,0	89,9
3	2,5	1,5124	1,735	30—35	10	458	99,0	92,0
4	2,5	1,5124	1,735	15—25	0	399	86,0	87,0

Observație : la proba *1* s-a utilizat un exces mare de NaOH, deoarece la sfîrșitul reacției amestecul a fost acid. Conținutul în TCA a fost determinat după metoda din literatura de specialitate [35].

HCA tehnică, după care agitarea s-a continuat încă o oră. Stratul apos conținînd circa 40% TCA și circa 45% substanță solidă s-a separat și s-a uscat în strat subțire la o temperatură sub 50°C pînă la o greutate constantă. Rezultatele astfel obținute sînt arătate în tabela 3.

După cum rezultă din aceste date, calitatea HCA are o importanță hotărîtoare pentru sinteza TCA. În proba *1* a fost folosită HCA, ale cărei constante nu diferă esențial de constantele stabilite; însă aceste abateri mici sînt determinate prin prezența cantităților importante de pentacloracetonă cu proprietăți apropiate, care influențează negativ randamentul și caracteristicile produsului finit.

Temperatura în limitele 15—35°C nu are o influență deosebită asupra reacției, dar este mai comod a se lucra la 15—35°C, deoarece la ridicarea temperaturii se întîmpină greutăți la separarea straturilor.

Folosirea unui exces de 10% NaOH asigură hidroliza și a cloracetonelor inferioare însoțitoare în cantități mici. În aceste condiții, după terminarea reacției, *p*H-ul stratului apos este de 8—9.

A fost stabilit de asemenea că adăugarea HCA la soluția de NaOH dă rezultate mai bune decît ordinea inversă de adăugare a reactanților.

Cloroformul se obține cu randamentele de circa 90% și este caracterizat prin $n_D^{20} = 1{,}4490 - 1{,}4510$; $D^{20} = 1{,}50$ (față de $n_D^{15} = 1{,}4486$, $D^{20} = 1{,}489$ pentru cloroform pur).

În tabela 4 se redau consumurile specifice de materii prime pentru o tonă TCA tehnic.

Concluzii

1. S-au stabilit condițiile optime de obținere a ierbicidului tricloracetat de sodiu prin tratarea hexacloracetonei tehnice cu soluție apoasă de NaOH la temperatura de 15—25°C; randamentul în produs tehnic, conținînd 90% substanță activă, este cantitativ.

2. S-a pus la punct metoda de sinteză a hexacloracetonei prin clorurarea catalitică pe cărbune activ în flux continuu a amestecului de 1,1-di- și 1,1,3-tricloracetonei și s-au stabilit următorii parametri optimi:

- temperatura 150—160°C;
- amestecul de clor/cloracetone 1,64—1,78 g/g;
- productivitatea instalației 400—420 kg/m³ catalizator/h.

În aceste condiții randamentul în HCA brută este cantitativ.

3. S-a pus la punct o metodă continuă de clorurare a acetonei pînă la amestecul de 1,1-di- și 1,1,3-tricloracetone; s-au stabilit următorii perametri optimi ai procesului; temperatura = 80 — 90°C; raportul molar clor/acetonă de 3/1; productivitatea instalației circa 75 kg/m³ umplutură/h.

Randamentul în tricloracetonă calculat în aceste condiții este de minimum 90%.

Tabela 4

Materiile prime	Consumul teoretic pentru TCA, t	Consumul practic, t
Acetonă	0,312	0,375
Clor	2,290	3,030
NaOH tehnic	0,215	0,252
Cloroform (rezultat)	0,644	0,580

La această lucrare au contribuit și tovarășii :
Elena Ionescu și Iuliana Crăciun
Secția agrochimie
Institutul de cercetări chimice

Bibliografie

1. Peto, F. În: Chem. et Ind. **81**, 963, 1959.
2. Melnikov, N. N., Baskakov, Iu. A. și Bokarev K. S. În: Himiia gherbițidov i stimuliatorov rosta rastenii, Moskva, 1954, p. 68.
3. Lucescu, S. și Alexandri, V. Al. Produse chimice folosite pentru protecția plantelor, București, 1959, p. 157.
4. Frokes, M. G. În: Sugar Beet J., **26**, nr. 1, 1958.
5. Alhasianț, E. L. În: Selskoe hoziaistvo Uzbekistana, nr. 4, 1959, p. 24 (ref. J. Him. 1959, 87 747).
6. Poignant, P. În: Phytoma nr. 9, sept. 1957, p. 9.
7. Burt, E. O. și Willard, C. J. În: Weeds **7**, 1959, p. 162 (Ref. J. Him., 1960, 27 911).
8. Talalov, E. A. În: Zașcita rastenii ot vreditelei i boleznei, nr. 2, febr. 1960, p. 23.
9. *** Kratkii spravocinik po borbe s sorniakamii himiceskim scedstvami, Moskva, 1959, p. 11.
10. Kramer, D. În: Wasserwirtsch. Wassertechnik (DDR), **10**, 1960, p. 33 (C.A. 1960, p. 15 811).
11. Cikanikov, D. I. și Kapțîneli, Iu. M. În: Timiriazevskoi selskohos. Akad. **6**, 1960, p. 80 (Ref. J. Him. 1961, **15**, L-468).
12. Taylor, L. F. și Morris, F. N. În: Pat. Brit. 649123 (C.A. **46**, 1952, p. 1 028).
13. Parkes, G. D. și Hollingshead, R. G. W. În: Chem. and Ind., 1954, p. 222.
14. Hotinskii, E. S. și Alexandrova, E. Iu. În: Trudî Harkovskovo Gos. Universiteta, **4**, 59, 1936, p. 59 (C.A. 1937, **31**, p. 6 615).
15. Plump, R. Pat. S.U.A. 2370577 (C.A. **39**, 1945, p. 4 085).
16. Plump, R. Pat. S.U.A. 2443118 (C.A. **42**, 1948, p. 7 320).
17. Strosacker. Ch. I. Pat. S.U.A. 1757100 (C.A. **24**, p. 3 250).
18. Eaker, Ch. M. Pat. S.U.A. 2613220 (C.A. **47**, 1953, p. 8 773).
19. Eaker, Ch. M. Pat. S.U.A. 2832803 (C.A. **52**, 1958, p. 18 217).
20. Eaker, Ch. M. Pat. S.U.A. 1003204, 1957 (C.A. **54**, 1960, p. 1 318).
21. Sonnewald, K. și Wolfram, A. Pat. R.F.G. 1031778 (Ref. J. Him. 1960, p. 43 644).
22. Kolb, H., Sievers, T. și Hoyer, H. Pat. R.F.G. 1020619 (C.A. **54**, 1960, p. 1 317).
23. *** Pat. francez 1188599 (Chem. Zbl. **132**, 1961, p. 12 645).
24. Sonnenwald, K. și Wolfram A. Pat. R.F.G. 1031778 (C.A. **54**, 1960, p. 16 388).
25. König, J. și Kolb, H. Pat. R.F.G. 824342 (C.A. **49**, 1955, p. 6 992).
26 Sonia, J. A. și Seremin, E. H. Pat. S.U.A. 2674620 (C.A. **49**, 1955, p. 5 510).
27. Gilbert, E. E., Kelly, D. H., Woolf, C. Pat. S.U.A. 2695918 (C.A. **50**, 1956, p. 399).
28. Gilbert, E. E. și Woolf, C. Pat. S.U.A. 2635118 (C.A. **48**, 1954, p. 7 051).
29. Woolf, C. și Gilbert, E. E. Pat. S.U.A. 2635117 (Ref. J. Him., 1954, p. 15 427).
30. Englin, A. L., Sergheev, E. V. și Emelianova, K. N. În: Certif. autor U.R.S.S., 112346 din 2.07.1958.
31. Baskakov, Iu. A. Sredstva zașciti rastenii, nr. 1, 1959, p. 4.
32. *** Chem. Eng., nr. 5, mai 1955, p. 234.
33. Polaczkowa, W. și Bankowska, Z. În: Roczniki Chemii **30**, 1956, p. 119.
34. Edwards, E. G., Evans, D. P. și Watson, H. B. În: J. Chem. Soc., **1937**, 1942.
35. Schneider, W. și Strechter, L. În: Anal. Chem., **27**, 1955, p. 1 774.

Compoundarea polipropilenei cu greutăți moleculare diferite

T. Boiangiu

Compoundările de polimeri cu greutăți moleculare diferite sau indici de fluiditate diverși fac obiectul puținelor lucrări publicate în literatura de specialitate, deși firmele prelucrătoare folosesc uzual compoundările de polimeri în anumite scopuri.

Compoundările de polietilene cu diferiți indici de fluiditate sînt recomandate chiar de unele firme producătoare de polimeri.

Deși în efectuarea acestor compoundări se întîmpină unele dificultăți, atît în ceea ce privește omogenitatea amestecului cît și aprecierea precisă a calităților finale ale polimerului rezultat din compoundare, totuși, aceste amestecuri se fac curent fie pentru obținerea îmbunătățirii unor proprietăți, fie în scopuri economice.

În ceea ce privește compoundarea polipropilenei praf cu greutăți moleculare diferite, în literatura de specialitate consultată nu se dau nici un fel de indicații. Acest lucru este probabil determinat de faptul că firmele producătoare de polipropilenă vînd acest produs sub formă de granule.

Avîndu-se în vedere că, cu toate posibilitățile de dirijare a polimerizării propilenei, se mai obțin șarje de polimer ce nu se înscriu în limitele de prelucrabilitate uzuală, valorificarea acestora este o problemă importantă. De asemenea, este importantă și posibilitatea ca prin compoundare să fie îmbunătățite unele proprietăți ale polimerilor.

Materialele folosite

Pentru compoundare s-a folosit polipropilenă praf cu greutăți moleculare medii între 50 000 și 1 150 000 și cu o umiditate a pulberii mai mică de 0,5%.

Repartiția granulometrică a polimerilor folosiți se dă în tabela 1.

Densitatea materialelor folosite este de circa 0,90—0,91.

Tehnica amestecării polimerilor

Operația de amestecare a polimerilor este foarte importantă, întrucît de ea depinde dispersia cît mai uniformă a polimerilor compoundați.

Amestecarea polimerilor sub formă de pulberi se poate realiza cu succes într-o serie de tipuri de utilaje, cum sînt: tambure cu cupe, tambure cu role, amestecătoare-dozatoare conice, amestecătoare-dozatoare cu benzi etc.

Unul dintre cele mai simple utilaje folosite la amestecarea polimerilor sub formă de pulberi este un tambur din oțel, ușor de confecționat în majoritatea atelierelor.

Pentru lucrarea de față s-a utilizat un tambur de tablă galvanizată cu o capacitate de circa 90—100 l. Într-un astfel de tambur s-au putut amesteca ușor pînă la 10 kg pulbere. În condițiile tamburului folosit, viteza de rotație a fost de 27,5 rot/min. Pentru o bună amestecare, tamburul nu a fost umplut decît maximum la jumătate din capacitatea lui; peste acest nivel s-a observat că nu se obține o amestecare eficientă. De asemenea, s-a observat că cu cantități mai mici de polimer nu se poate obține o amestecare bună. Durata amestecării polimerilor sub formă de pulberi a fost de 15—20 min, dînd un compound omogen.

Modul de lucru

În cadrul acestei lucrări au fost folosiți polimeri sub formă de pulberi cu greutăți moleculare diferite, după cum se vede din tabela 2.

Tabela 1

Simbolul probei	Refuz pe sită, %									Total	Dens. apar. g/l
	2,0	1,6	1,0	0,8	0,4	0,25	0,10	0,07	<0,07		
25	—	—	1,8	3,6	15,0	15,4	25,30	10,0	28,8	99,5	300
26	—	—	1,8	4,0	27,4	20,7	27,60	6,8	11,4	99,7	280
27	—	—	0,5	1,6	15,0	17,0	31,50	13,0	21,5	99,6	300

Polimerii cu greutăți moleculare diferite au fost amestecați în tambur sub formă de praf, în diferite proporții.

Fiecare amestec de polimeri, după terminarea operației de omogenizare, a fost granulat cu o mașină de extrudere cu diametrul de 42 mm, avînd un șnec cu lungimea de $20 \times D$, cu pas constant și adîncime variabilă. În capul șnecului, alături de placa perforată s-a montat un pachet de site de V2A de 40/200 ochiuri/cm², pentru o dispersare optimă a amestecului în topitură. Capul de extrudere folosit a fost drept, cu o duză avînd mai multe găuri cu diametrul de 2 mm. Baghetele rezultate au fost preluate de o bandă transportoare și apoi tăiate sub formă de granule, într-un granulator mecanic cu cuțite.

Temperatura de extrudere a variat cu fiecare compound în parte.

Pe granulele obținute din fiecare compound s-au determinat greutatea moleculară medie și indicele de fluiditate. Tot din aceste granule s-au injectat epruvete, pe care s-au determinat caracteristicile fizico-mecanice.

Discutarea rezultatelor

Tabela 3 arată rezultatele compoundării a doi polimeri cu greutăți moleculare diferite (530 000, respectiv 280 000), ambii polimeri înscriindu-se în limitele de prelucrabilitate.

Una dintre primele constatări este aceea că compoundarea a două șarje de polimer cu greutăți moleculare diferite duce la variația greutății moleculare medii, a indicelui de fluiditate și a rezistenței la încovoiere dinamică (rezistența la șoc) pe epruvete crestate.

Se observă că o variație regulată și proporțională a polimerilor duce la o variație constantă, regulată a greutății moleculare medii, a indicelui de fluiditate și, în bună măsură, a rezistenței la șoc.

Astfel, creșterea proporției de polimer cu greutatea moleculară mare (530 000) din 10 în 10% și descreșterea în aceeași proporție a polimerului cu greutate moleculară mică (280 000) fac ca creșterea greutății

Tabela 2

Simbolul probei	Greutatea moleculară medie	Indicele de fluiditate $I.F._5$
34	50 000	Curge fără sarcină
37	280 000	13,4
2	475 000	1,8
25	530 000	0,96
33	775 000	0,34
1	1 100 000	Nu curge

Tabela 3

PROBA 25 $\overline{M} = 530\,000$/PROBA 27 $\overline{M} = 280\,000$

Caracteristici	U/M	A_1 0/100, %	A_2 10/90, %	A_3 20/80, %	A_4 30/70, %	A_5 40/60, %	A_6 50/50, %	A_7 60/40, %	A_8 70/30, %	A_9 80/20, %	A_{10} 90/10, %	A_{11} 100/0, %
Greutatea moleculară medie		280 000	280 000	300 000	315 000	335 000	350 000	370 000	385 000	400 000	415 000	460 000
Indicele de fluiditate	g/10′	13,4	12,3	8,1	6,0	5,0	3,9	3,2	2,4	1,7	1,2	0,96
Limita sup. de curgere	kgf/cm²	405	400	406	404	408	419	420	447	466	470	455
Limita inf. de curgere	kgf/cm²	—	387	399	396	395	—	—	—	—	—	—
Rezistența la tracțiune la rupere	kgf/cm²	309	353	350	350	368	361	360	400	420	425	387
Alungirea la rupere	%	53	76—110	88	96	96	97,5	103,5	113	124	123,5	103
Rezistența la șoc:												
— epruv. necrest. 20°C	kgfcm/cm²	F.R.	F.R.	F.R.	F.R.	F.R.	F.R.	F.R.	F.R.	F.R.	F.R.	F.R.
— epruv. necrest. 0°C	kgfcm/cm²	42—2 F.R.	29,1	64—72	35,3	26,2	31,3	F.R.	F.R.	97,5—3F.R.	F.R.	F.R.
— epruv. crest. 20°C	kgfcm/cm²	6,8	3,8	5,1	7,8	13,7	21,7	22	16,9	25,6	27,5	28,7
— epruv. crest. 0°C	kgfcm/cm²	1,9	2,3	2,1	2,9	2,9	3,3	3,2	3	3,5	4,1	3,3
Rezistența la încovoiere	kgf/cm²	426	535	520	522	515	520	525	520	545	540	461
Modulul de elasticitate la încovoiere	kgf/cm²	14 800	17 300	17 400	16 300	16 100	16 200	17 190	16 600	17 150	16 410	13 625
Duritatea cu bilă 10″/60″		975/910	860/815	760/690	935/860	815/760	860/815	910/835	835/800	910/835	860/815	965/880

Granulat la temperatura de 180—200—200—200 °C.

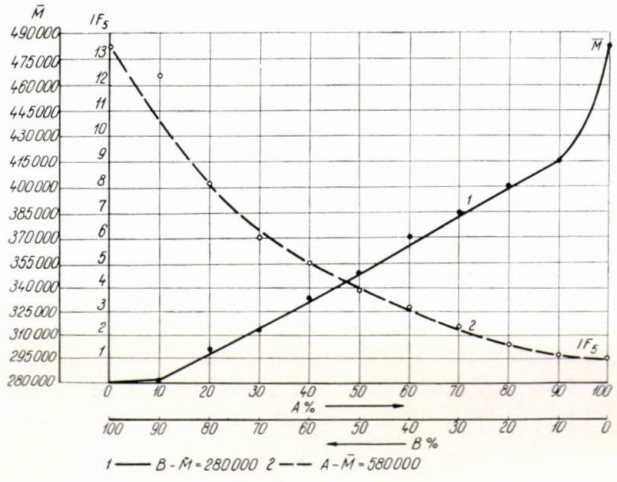


Fig. 1

moleculare medii a compoundului să se facă aproape proporţional cu 20 000, iar indicele de fluiditate să scadă din 30 în 30%.

Această variaţie este redată în figura 1, care arată variaţia greutăţii moleculare medii şi a indicelui de fluiditate în raport de variaţia proporţiilor de polimer în compound. Această constatare are o valoare practică prin aceea că în compoundurile realizate se pot prevedea greutăţile moleculare ce se vor obţine final.

Pentru a dovedi acest lucru într-un sistem de coordonate semilogaritmic (fig. 2), s-a reprezentat pe ordonată logaritmul indicelui de fluiditate al celor doi polimeri ce urmează a fi compoundaţi, iar pe abscisă s-a reprezentat proporţia în procente a polimerilor ce se compoundează.

Punctele obţinute pentru fiecare compound dau o dreaptă, ceea ce dovedeşte existenţa unei dependenţe proporţionale între logaritmul indicelui de fluiditate şi proporţiile de diferiţi polimeri în compound*.

Practic se poate proceda în felul următor:

Pe ordonatele corespunzătoare celor doi polimeri figurează valorile indicelui de fluiditate pentru fiecare polimer individual sub formă de pulbere; se unesc cele două puncte obţinute cu o linie dreaptă şi apoi, cu ajutorul unei construcţii grafice simple, se află indicele de fluiditate al oricărui compound.

Putem afla şi greutatea moleculară medie a compoundurilor, reprezentînd într-un sistem de coordonate logaritmic logaritmul greutăţii moleculare în funcţie de logaritmul indicelui de fluiditate (fig. 3). Se obţine o dreaptă, ceea ce dovedeşte de asemenea o proporţionalitate între cele două valori.

De asemenea, folosind o construcţie grafică simplă, se poate prevedea greutatea moleculară medie a fiecărui compound cu ajutorul indicelui de fluiditate.

O altă constatare este aceea că procente mici ca 10% din polimer cu greutate moleculară mare (530 000) adăugate la polimer cu greutate moleculară mică (280 000) nu modifică aproape de loc greutatea moleculară a compoundului, în cazul nostru compoundul are aceeaşi greutate moleculară ca şi proba *27* (280 000). Indicele de fluiditate însă este uşor redus.

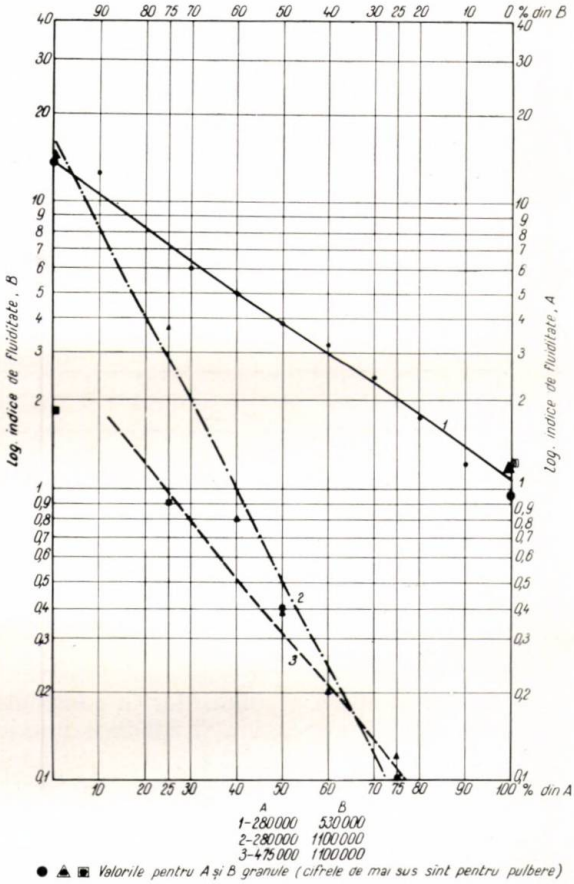


Fig. 2

În schimb, dacă se adaugă acelaşi procent de 10% din polimerul cu greutatea moleculară mică polimerului cu greutate moleculară mare, compoundul

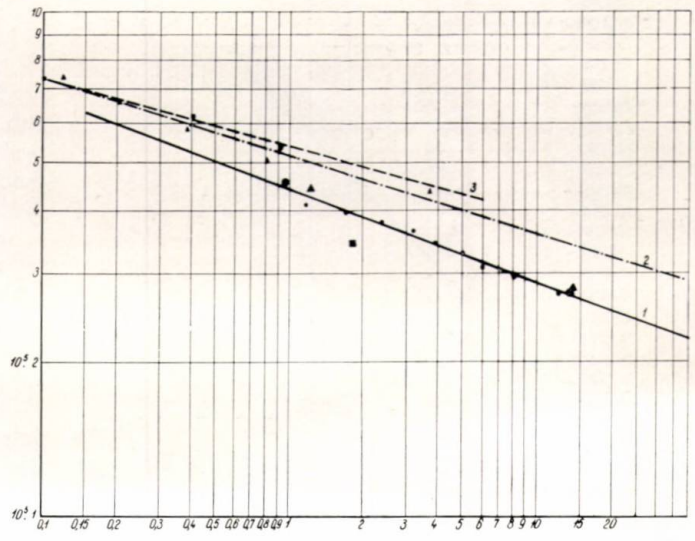


Fig. 3

* Calculul matematic a fost făcut de V. Vasilescu, fizician, căruia pe această cale i se aduc mulţumiri.

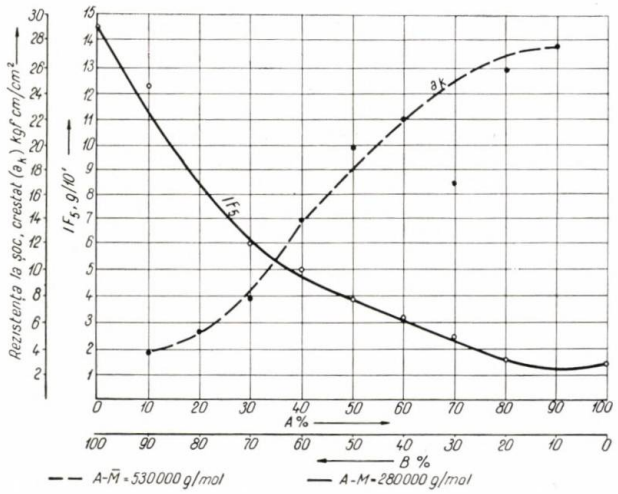


Fig. 4.

rezultat are o greutate moleculară medie cu circa 20% mai mică.

Acest efect se datorește probabil unui fenomen de lubrifiere, unei dizolvări a polimerilor în compound, altor fenomene ce urmează a fi studiate ulterior.

De aici rezultă, ca o concluzie practică, avantajul compoundării polimerilor cu greutate moleculară mare, cu cantități mici de polimer cu greutate moleculară mică, pentru a se obține compoundări cu greutăți moleculare mai mici.

Creșterea rezistenței la încovoiere dinamică (rezistența la șoc) pe epruvete crestate, o dată cu scăderea procentului de polipropilenă cu greutate moleculară mică în compound, respectiv cu scăderea

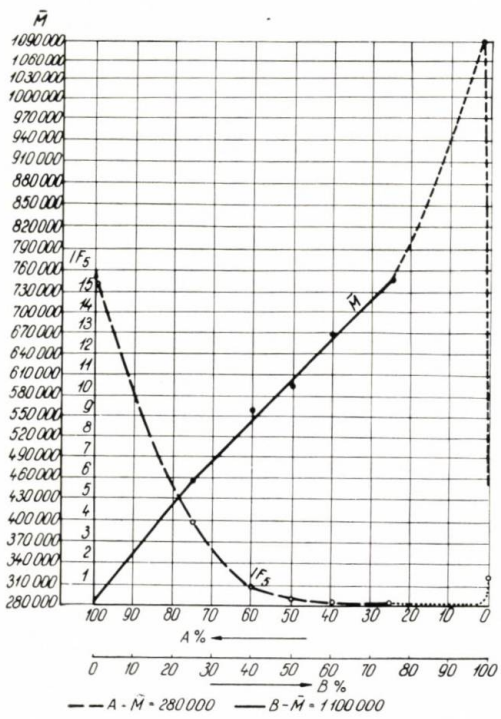


Fig. 5.

indicelui de fluiditate, are un caracter progresiv și oarecum proporțional. Aceasta se poate observa și din figura 4.

Faptul prezintă și un avantaj practic, atunci cînd se dorește obținerea unei polipropilene cu o rezistență la șoc îmbunătățită.

Celelalte caracteristici fizico-mecanice ale compoundului nu prezintă variații concludente, însă se poate trage concluzia că acestea nu se înrăutățesc prin compoundare.

Tabelele 4 și 5 arată rezultatele compoundării polimerului din proba *1*, cu greutatea moleculară medie de 1 100 000, cu polimeri cu greutate moleculară de 280 000 (proba *27*) și de 475 000 (proba *2*).

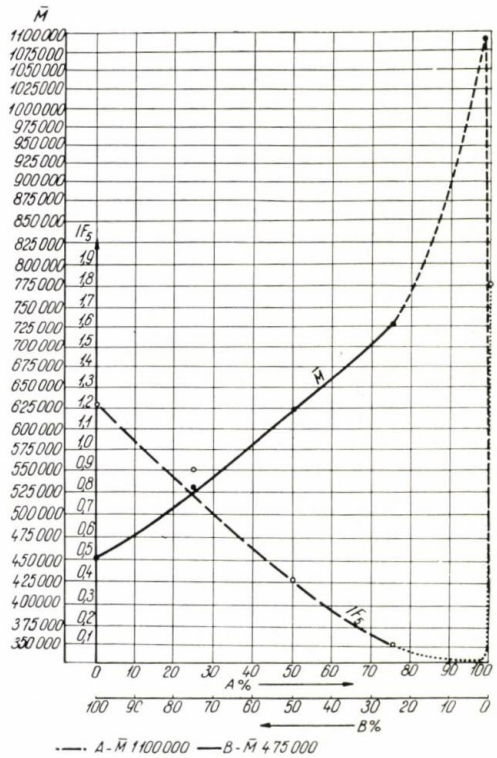


Fig. 6.

Polimerul cu greutate moleculară de 1 100 000 sub formă de praf se înscrie în afara limitelor de prelucrabilitate, iar indicele de fluiditate nu s-a putut determina în stare de praf, pentru că în condițiile prescrise polimerul nu curge.

Introdus în mașina de extrudere pentru granulare, polimerul a necesitat temperaturi relativ mari de prelucrare, de 250—270°C, cînd baghetele rezultate au ieșit spiralate, dovedind că nici la această temperatură nu s-a realizat o omogenitate a topiturii. La temperaturi mai mari se descompune.

Pe granulele rezultate din acest polimer s-au determinat greutatea moleculară medie și indicele de fluiditate, constatîndu-se că, după extrudere, datorită depolimerizării termomecanice suferite, polimerul are mai puțin de jumătate din greutatea moleculară inițială, adică 450 000.

Folosind efectul de lubrifiere a polipropilenei cu greutăți moleculare mai mici, polimerul cu greutatea moleculară de 1 100 000 a fost compoundat în diferite proporții cu polimerii arătați.

După cum se poate vedea din tabelele 4 și 5 și din figurile 5 și 6, rezultatul acestei compoundări a fost că în stare de topitură polimerul nu mai suferă depolimerizări atît de mari.

Un fapt destul de important este că prin compoundarea polimerilor menționați se obțin compounduri sub formă de granule, de greutăți moleculare medii mai mari decît greutatea moleculară a granulelor obținute din polimerul de 1 100 000 necompoundat.

Aceasta are o valoare practică prin faptul că compoundînd șarjele de polimeri cu greutăți moleculare foarte mari, care nu pot fi folosite ca atare, cu polimeri cu greutate moleculară mică, se obțin compounduri ce se înscriu în limitele de prelucrabilitate industrială. Este cu atît mai interesantă această constatare cu cît din aceste compounduri se obțin polimeri cu indici de fluiditate între 0,2 și 1 g/10′, polimeri care se folosesc uzual pentru extrudere de tuburi, monofilamente etc.

Tabelele 6 și 7 arată rezultatele compoundării polimerului cu greutatea moleculară medie de 50 000 cu polimeri cu greutăți moleculare foarte mari, respectiv de 750 000 și de 1 100 000.

Polimerul cu greutate moleculară de 50 000 sub formă de praf este neprelucrabil (nu i s-a putut stabili indicele de fluiditate, întrucît curge fără sarcină). Granularea lui nu a fost posibilă, întrucît la temperatura de 180—190°C nu se topea, pentru ca la o diferență de 10°C în plus să curgă sub formă de pastă vîscoasă. Amestecînd acest polimer cu greutate moleculară foarte mică, în proporții mici (între 10 și 25%), cu polimeri cu greutate moleculară foarte mare se obțin compounduri perfect prelucrabile pe mașini uzuale, care se înscriu în limitele de

Tabela 4

PROBA *27* $\overline{M}$ = 280 000/PROBA *1* $\overline{M}$ = 1 100 000

Caracteristici	U/M	B_1 0/100, %	B_2 25/75, %	B_3 40/60, %	B_4 50/50, %	B_5 60/40, %	B_6 75/25, %	B_7 100/0, %
Greutatea moleculară medie		450 000	745 000	665 000	590 000	565 000	450 000	280 000
Indicele de fluiditate	g/10′	1,2	0,12	0,20	0,38	0,80	3,7	13,4
Limita sup. de curgere	kgf/cm²	469	427	386	485	456	413	405
Limita inf. de curgere	kgf/cm²	—	—	—	—	—	—	—
Rezistența la tracțiune la rupere	kgf/cm²	—	477	374	484	445	404	309
Alungirea la rupere	%	70	90	74	90	85	92	53
Rezistența la șoc:								
— epruv. necrest. la 20°C	kgfcm/cm²	F.R.	F.R.	F.R.	F.R.	F.R.	F.R.	F.R.
— epruv. necrest. la 0°C	kgfcm/cm²	F.R.	4 F.R.	4 F.R.	4 F.R.	F.R.	4 F.R.	48—2 F.R.
— epruv. crest. la 20°C	kgfcm/cm²	40,4	30,4	26	30,5	21,2	13,9	6,8
— epruv. crest. la 0°C	kgfcm/cm²	6,9	10,7	7,55	5,1	5,1	3,2	1,9
Rezistența la încovoiere	kgf/cm²	442	495	527	495	495	493	462
Modulul de elasticitate la încovoiere	kgf/cm²	14 400	14 850	15 500	14 890	13 680	15 020	14 800
Duritatea cu bilă 10′′/60′′	kgf/cm²	740/675	815/755	795/740	885/795	835/775	835/775	935/910

Granulat la 200 — 220 — 220 — 220 — 220°C.

Tabela 5

PROBA *2* $\overline{M}$ = 475 000/PROBA *1* $\overline{M}$ = 1 100 000

Caracteristici	U/M	C_1 0/100, %	C_2 25/75, %	C_3 50/50, %	C_4 75/25, %	C_5 100/0, %
Greutatea moleculară medie		450 000	735 000	620 000	530 000	350 000
Indicele de fluiditate	g/10′	1,2	0,1	0,4	0,9	1,8
Limita super. de curgere	kgf/cm²	469	516	491,6	470,6	395
Limita inf. de curgere	kgf/cm²	—	—	—	—	—
Rezistența la tracțiune la rupere	kgf/cm²	—	516	491	466	438
Alungirea la rupere	%	70	89	102	98	104
Rezistența la încovoiere dinamică (șoc)						
— epruv. necrest. la 20°C	kgfcm/cm²	F.R.	F.R.	F.R.	F.R.	F.R.
— epruv. necrest. la 0°C	kgfcm/cm²	F.R.	80	4 F.R.	F.R.	F.R.
— epruv. crest. la 20°C	kgfcm/cm²	40	36	30	28,8	31,1
— epruv. crest. la 0°C	kgfcm/cm²	5,9	19,6	10,2	6,85	4,9
Rezistența la încovoiere	kgf/cm²	442	493	519	537	470
Modulul de elasticitate la încovoiere	kgf/cm²	14 400	15 860	16 530	15 930	14 450
Duritatea cu bilă 10′′/60′′	kgf/cm²	740/675	835/775	835/775	860/795	815/760

Granulat la 200 — 220 — 220 — 220°C.

Tabela 6

PROBA *34* $\overline{M}$ = 50 000/PROBA *33* $\overline{M}$ = 775 000

Caracteristici	U/M	D_1 0/100, %	D_2 25/75, %	D_3 100/0, %
Greutatea moleculară medie		645 000	255 000	50 000
Indicele de fluiditate I.F.$_5$	g/10′	0,34	1,9	curge fără sarcină
Limita superioară de curgere	kgf/cm^2	524	389	
Limita inferioară de curgere	kgf/cm^2	—	—	
Rezistența la tracțiune la rupere	kgf/cm^2	524	302	
Alungirea la rupere	%	63,5	47	neprelucrabil
Rezistența la șoc:				
— epruv. necrest. la 20°C	kgfcm/cm^2	F.R.	F.R.	
— epruv. crest. la 20°C	kgfcm/cm^2	32,3	3,8	
— epruv. necrest. la 0°C	kgfcm/cm^2	89	43	
— epruv. crest. la 0°C	kgfcm/cm^2	12,4	1,9	
Rezistența la încovoiere	kgf/cm^2	529	516	
Modulul de elasticitate la încovoiere	kgf/cm^2	15 800	16 170	
Duritatea cu bilă 10″/60″	kgf/cm^2	860/795	860/795	

Granulat la 220, 240 — 240 — 240 °C.

Tabela 7

PROBA *34* $\overline{M}$ = 50 000/PROBA *1* $\overline{M}$ = 1 100 000

Caracteristici	U/M	E_1 0/100, %	E_2 10/90, %	E_3 100/0, %
Greutatea moleculară medie		450 000	770 000	50 000
Indicele de fluiditate I.F.$_5$	g/10′	1,2	0,15	curge fără sarcină
Limita superioară de curgere	kgf/cm^2	469	486	neprelucrabil
Limita inferioară de curgere	kgf/cm^2	—	—	
Rezistența la tracțiune la rupere	kgf/cm^2	—	482	
Alungirea la rupere	%	70	74	
Rezistența la șoc:				
— pe epruv. necrestate la 20°C	kgfcm/cm^2	F.R.	F.R.	
— pe epruv. necrestate la 0°C	kgfcm/cm^2	F.R.	70	
— pe epruv. crestate la 20°C	kgfcm/cm^2	40,4	31	
— pe epruv. crestate la 0°C	kgfcm/cm^2	6,9	11,3	
Rezistența la încovoiere	kgf/cm^2	442	497	
Modulul de elasticitate la încovoiere	kgf/cm^2	14 400	15 950	
Duritatea cu bilă 10″/60″	kgf/cm^2	740/675	775/725	

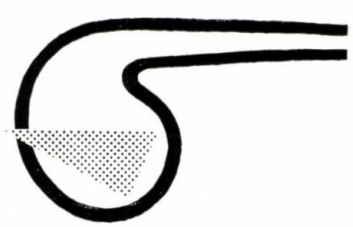
prelucrabilitate industrială. Din cele expuse reiese și mai mult rolul de lubrifiant pe care îl exercită polipropilena cu greutăți moleculare mici.

Concluzii

Compoundarea polimerilor sub formă de praf cu greutăți moleculare diferite este utilă producției industriale de polipropilenă, prin faptul că prin amestecarea lor poate fi valorificată întreaga producție de polimeri, chiar și polipropilena cu greutăți moleculare foarte mari sau foarte mici.

Faptul că se pot prevedea greutățile moleculare medii ale compoundurilor, cît și unele caracteristici importante pentru producția industrială ca, de exemplu, rezistența la șoc, determină ca practica compoundării polipropilenei să devină, în unele privințe, o necesitate uzuală.

Practica amestecării polipropilenei cu greutăți moleculare diferite sub formă de pulberi este probabil valabilă și pentru amestecarea polimerilor sub formă de granule, ceea ce este important pentru prelucrarea acestor materiale plastice, atît sub aspect economic cît și sub aspectul obținerii unor caracteristici îmbunătățite.



Fibre din polipropilenă

Nota I. **Filarea, etirarea și fixarea polipropilenei**

L. Alexandru, V. Ciobanu și D. Costian

Fibrele polipropilenice reprezintă o realizare recentă în domeniul fibrelor sintetice, care suscită interesul mondial. Pînă în anul 1954 propilena n-a putut fi polimerizată [1].

La sfîrșitul anului 1953, K. Ziegler a reușit să obțină polietilena la presiuni și temperaturi obișnuite cu catalizatori de achil-aluminiu și tetraclorură de titan. Pe baza acestei realizări, G. Natta a reușit să polimerizeze propilena.

Utilizînd în sistemul catalitic triclorura de titan, polipropilena obținută are o cristalinitate mai avansată datorită unei regularități mai mari în structura sa.

În cazul polimerilor α-olefinelor, catena polimeră are formula:

$$-CH_2-\underset{\underset{R}{|}}{CH}-CH_2-\underset{\underset{R}{|}}{CH}-CH_2-\underset{\underset{R}{|}}{CH}-$$

Reprezentarea spațială a acestei catene indică trei configurații posibile corespunzătoare a trei stereoizomeri (fig. 1). Dintre acești trei stereoizomeri, numai cel izotactic este utilizabil pentru obținerea fibrelor sintetice.

Polipropilena izotactică are cea mai înaltă cristalinitate și, în consecință, și cel mai înalt punct de topire (176°C). De asemenea ea este cea mai rezistentă la atacul dizolvanților și al altor agenți chimici.

În prima jumătate a anului 1954, la Institutul de chimie industrială al Politehnicii din Milano [2] s-a realizat filarea din topitură a polipropilenei, obținînd monofilamente cu rezistență la rupere de 75 kgf/mm² (analogă oțelului).

În acest mod au fost infirmate teoriile mai vechi care susțineau că nu se pot obține fibre decît din polimeri conținînd grupe polare.

O proprietate prețioasă a fibrelor din polipropilenă o constituie densitatea lor scăzută, ceea ce constituie un avantaj important în cazul utilizării lor la fabricarea odgoanelor. Fiind cele mai ușoare fibre sintetice cunoscute (densitate 0,91—0,92 g/cm³), la prelucrarea textilă au cea mai mare putere de acoperire.

Fibrele din polipropilenă sînt apreciate ca fiind cele mai ieftine fibre sintetice cunoscute [3], și acesta este cel mai important avantaj al lor.

Unele probleme pe care le ridică fibrele polipropilenice sînt legate de sensibilitatea polimerului față de

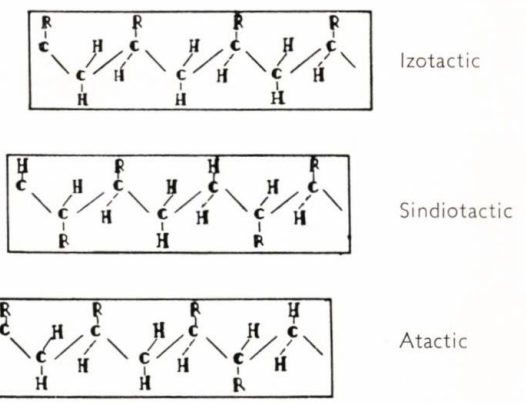


Fig. 1.

temperatură și lumină. Ele au făcut obiectul a numeroase cercetări [4].

Acțiunea temperaturii asupra polipropilenei prezintă două aspecte:

a) degradarea termooxidativă care are loc în timpul filării. Acesta este un proces ireversibil, care produce scăderea greutății moleculare a polimerului, fapt constatat experimental atît prin reducerea viscozității intrinseci a soluțiilor, cît și prin creșterea conținu-

tului de fracțiuni cu greutatea moleculară mică, solubile în toluen;

b) înrăutățirea proprietăților fizico-mecanice ale fibrelor (scăderea rezistenței, creșterea alungirii) cu creșterea temperaturii.

Acțiunea luminii (în special cea ultravioletă) produce degradarea polimerului, cu atît mai mult

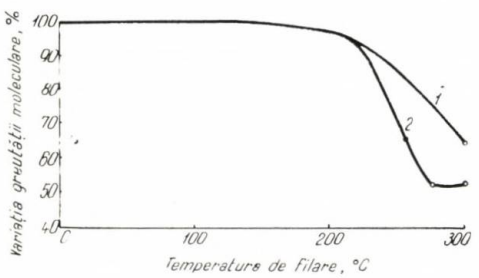


Fig. 2:
1 — polipropilenă-1 stabilizată; *2* — polipropilenă-4 nestabilizată.

cu cît el se află în stare de diviziune avansată (fibre). După expunerea la lumina solară, fibrele devin cu timpul casante, sfărîmicioase.

Pentru a preveni degradarea termooxidativă și cea fotochimică se adaugă înainte de filare stabilizatori adecvați.

Datorită lipsei totale de grupe polare și datorită unei împachetări strînse, aceste fibre sînt complet hidrofobe și inerte față de coloranți.

Pentru a înlătura în parte aceste neajunsuri, s-a recurs la modificarea polipropilenei atît prin filare

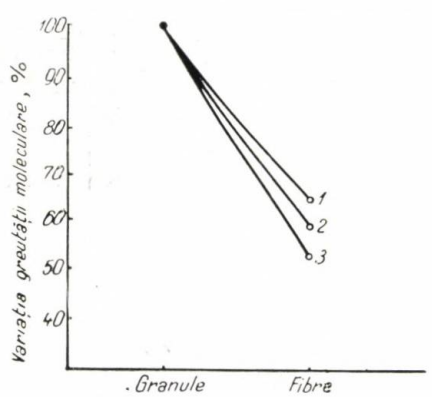


Fig. 3:
1 — polipropilenă-1 stabilizată filată la 300°C; *2* — polipropilenă-3 stabilizată filată la 325°C; *3* — polipropilenă-4 nestabilizată filată la 295°C.

în amestec cu alți polimeri ce conțin grupe cu afinitate față de coloranți, cît și prin grefarea pe fibra finită a monomerilor ce conțin aceste grupe.

Un alt procedeu îl constituie colorarea în masă cu pigmenți rezistenți la temperatura de filare, dar acesta prezintă dezavantajul unei varietăți limitate de nuanțe.

Poziția actuală a fibrelor din polipropilenă în industria textilă este legată de înlăturarea acestor inconveniente. Fibrele din polipropilenă pentru care s-au rezolvat problemele enumerate sînt experimentate în unele țări la fabricarea de țesături, tricotaje, covoare și textile nețesute.

Marile avantaje legate de rezistența mare la rupere (pînă la 11 g/den) și rezistența excepțională la agenți chimici și microorganisme le fac apte pentru scopuri tehnice: țesături filtrante, plase de pescuit, odgoane.

Cea mai răspîndită metodă de obținere a fibrelor din polipropilenă o constituie filarea din topitură [3]. În legătură cu această problemă se vor examina în cele ce urmează unele particularități ale polipropilenei.

În general se preferă ca polimerii să fie filați la temperaturi cît mai joase, pentru a evita degradarea

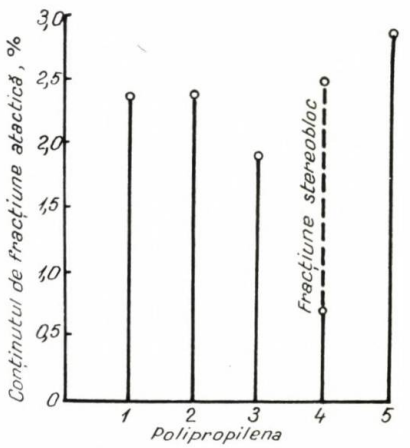


Fig. 4.

lor. Astfel, la filarea poliamidelor și poliesterilor se folosesc temperaturi cu 15—30°C superioare punctului lor de topire.

În cazul polipropilenei, la temperaturi apropiate de punctul de topire, viscozitatea topiturii este atît de mare încît filarea nu este posibilă. De aceea se lucrează la temperaturi cu 90—140°C superioare punctului de topire, adică la 260—310°C, în funcție de greutatea moleculară a polimerului [3].

La aceste temperaturi polipropilena se degradează producînd bule în topitură, fapt care aduce serioase prejudicii filării. Din acest motiv se adaugă stabilizatori termici și se lucrează în atmosferă inertă.

Autorii prezentului ciclu de articole comunică unele dintre rezultatele obținute în cercetarea problemelor obținerii fibrelor polipropilenice. În această notă se comunică și se analizează unele rezultate obținute la filarea, etirarea și fixarea fibrelor din polipropilenă.

I. Modificări fizico-chimice ale polipropilenei în decursul fabricării fibrelor

1. *Variația greutății moleculare*

S-a studiat variația greutății moleculare cu temperatura de filare, obținînd curba din figura 2, care indică mai întîi o scădere accentuată, apoi atingerea unui palier.

Se observă că la polipropilena nestabilizată degradarea începe la temperaturi mai joase și este mai accentuată.

Variația greutății moleculare a polipropilenei în decursul procesului de obținere a fibrelor este redată în figura 3.

Variația greutății moleculare este cu atît mai accentuată cu cît valoarea ei inițială a fost mai mare.

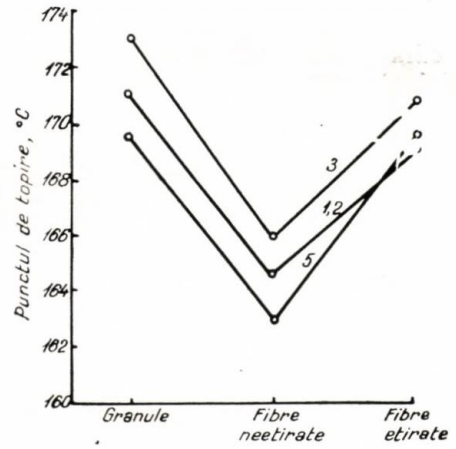


Fig. 5.

În general se observă că în timpul filării greutatea moleculară scade la 60—65% din valoarea inițială a polipropilenei stabilizate și la 50% din valoarea inițială la cea nestabilizată.

În timpul întinderii la filieră, etirării și fixării, greutatea moleculară a fibrelor practic nu variază.

2. *Variația conținutului de fracțiune izotactică*

În timpul transformării polimerului în fibre nu s-a observat nici o variație a izotacticității polimerului. Conținutul de fracțiune atactică și stereobloc al polipropilenelor filate este redat în figura 4.

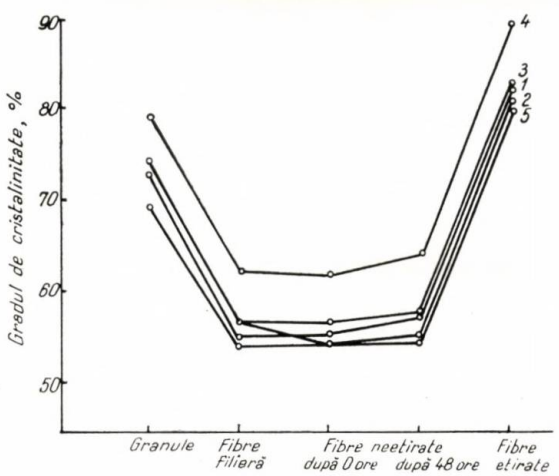


Fig. 6.

3. *Variația punctelor de topire*

S-a studiat variația punctelor de topire ale polipropilenei în diferite etape ale procesului tehnologic. Datele obținute sînt prezentate în figura 5. Din ele rezultă o comportare analogă a diferitelor șarje de polipropilenă, și anume:

— la transformarea granulelor în fibre neetirate punctul de topire scade cu 6—7°C;

— la etirare, punctul de topire al fibrelor crește cu 4—5°C.

4. *Variația densității și a cristalinității*

Între densitate și gradul de cristalinitate există o relație bine stabilită [5]:

$$X = \frac{0{,}983 + 9.10^{-4}\,(t + 180) - v}{4{,}8.10^{-4}\,(t + 180)},$$

în care:

X este gradul de cristalinitate;

t — temperatura, °C;

v — volumul specific al polipropilenei la temperatura t, cm^3/g.

Examinînd variația cristalinității polipropilenei în timpul procesului de filare, prin determinarea

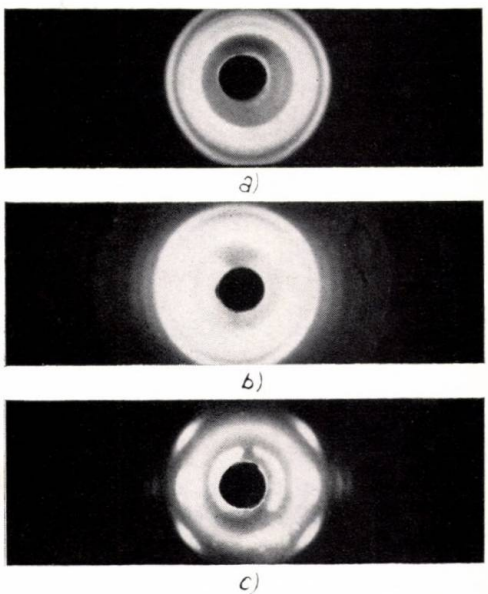


Fig. 7.

densității acesteia, s-a obținut diagrama din figura 6, care arată o comportare analogă a diferitelor șarje în timpul filării. După cum se observă, pantele dreptelor sînt aceleași indiferent de caracteristicile polimerului.

La transformarea granulelor în fibrele aflate în starea în care ies din filieră se observă o creștere sensibilă a conținutului de fracțiune amorfă. Întinderea la filieră pînă la de 40 de ori nu modifică practic gradul de cristalinitate.

Spre deosebire de alte fibre, de exemplu cele poliesterice, fibrele din polipropilenă pot să rămînă în stare neetirată fără ca gradul de cristalinitate să varieze în măsură apreciabilă. Acest fenomen este deosebit de avantajos, întrucît astfel fibrele nu impun etirarea imediată. În procesul de etirare, cristalinitatea crește brusc pînă la valori de 80—90%, atrăgînd după sine îmbunătățirea caracteristicilor fizico-mecanice ale fibrelor.

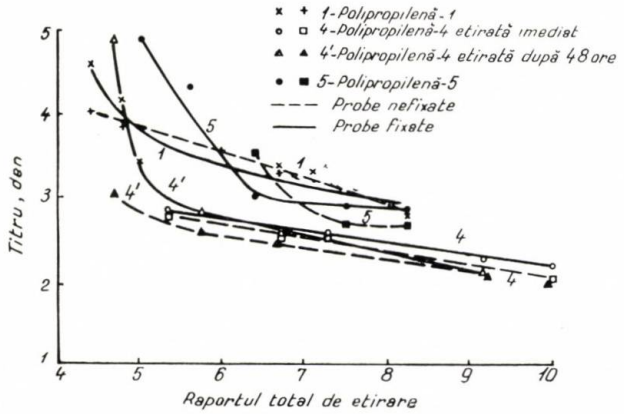


Fig. 8.

5. *Spectrele în infraroșu*

Spectrele de absorbție ale polipropilenei sub formă de fibre nu au prezentat nici o deosebire față de cele obținute în cazul granulelor inițiale. Aceasta arată că în timpul procesului de filare nu au apărut funcțiuni noi detectabile prin spectroscopie în infraroșu.

6. *Spectrele de raze X*

Din cele trei roentgenograme prezentate în figura 7 rezultă că gradul de cristalinitate al granulelor de polipropilenă *a* este mai ridicat decît al fibrelor neetirate *b*.

Prin etirare cresc atît cristalinitatea cît și orientarea cristalelor *c*.

Aceste observații confirmă datele obținute densimetric asupra variației gradului de cristalinitate.

II. Influența raportului total de etirare asupra proprietăților fizico-mecanice ale fibrelor

1. *Titrul*

Titrul scade cu creșterea raportului de etirare, după cum se poate vedea din figura 8, obținută în cazul probelor fixate și nefixate. Se observă că după o scădere bruscă a titrului urmează o scădere lentă cu creșterea raportului de etirare.

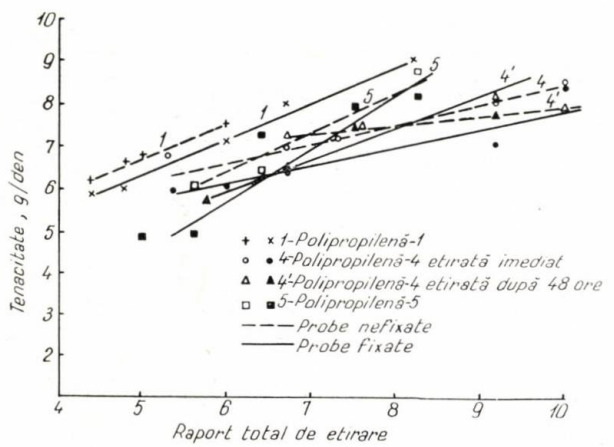


Fig. 9.

2. *Tenacitatea*

La etirarea fibrelor de polipropilenă se observă o creștere a tenacității probelor fixate și nefixate în funcție de raportul de etirare (fig. 9).

3. *Alungirea*

Prin etirare, alungirea fibrelor de polipropilenă înainte și după fixare scade o dată cu creșterea raportului de etirare. Acest fenomen este redat în diagrama din figura 10.

Se observă că după o scădere bruscă la început, alungirea continuă să scadă mai lent sau rămîne practic constantă.

4. *Lucrul mecanic total și modulul de elasticitate*

Din figura 11, obținută din datele experimentale pentru polipropilena-1, se observă că lucrul mecanic

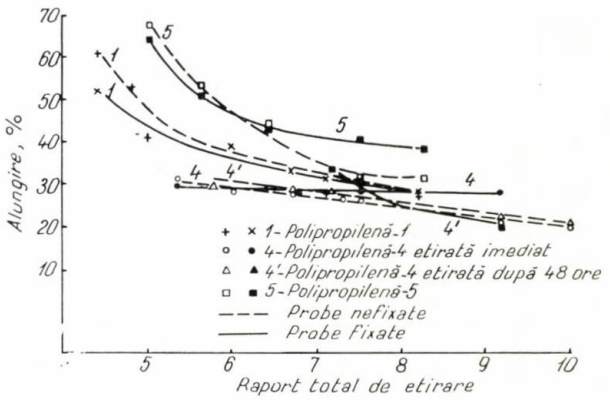


Fig. 10.

total scade o dată cu creșterea raportului de etirare, iar modulul de elasticitate crește.

III. Influența condițiilor de fixare asupra proprietăților fizico-mecanice ale fibrelor

S-au efectuat probe de fixare a fibrelor de polipropilenă-4 la temperaturi de 100, 120 și 140°C, atît în abur cît și în aer uscat, studiind influența acestor factori asupra alungirii și rezistenței.

1. *Alungirea*

Din datele experimentale reprezentate grafic în figura 12 se observă că, în general, alungirile probelor fixate în abur sînt mai mari decît ale celor fixate în aer.

Pentru probele fixate în aer timp de 30 min alungirea scade cu temperatura, atingînd un minimum la 120°C (temperatura optimă), apoi începe să crească.

Pentru probele fixate în abur timp de 60 min alungirea este minimă la 100°C (temperatura optimă), apoi crește cu temperatura.

2. *Tenacitatea*

În figura 13 este reprezentată variația tenacității fibrelor de polipropilenă în funcție de temperatura de fixare.

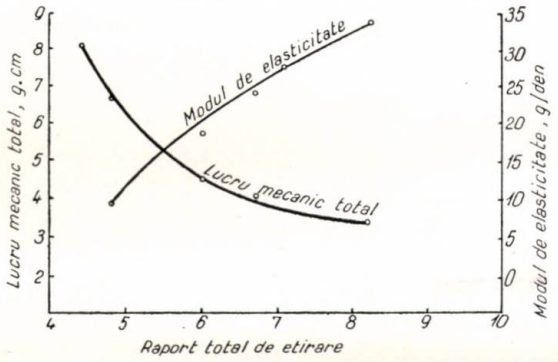


Fig. 11.

Pentru probele fixate în aer timp de 30 min tenacitatea crește la început cu temperatura, atingînd un maximum la 120°C (temperatura optimă), apoi scade.

În cazul probelor fixate în abur timp de 60 min tenacitatea este maximă la 100°C (temperatura optimă), apoi scade cu temperatura.

Concluzii

Din datele expuse se desprind următoarele concluzii:

— În timpul filării, greutatea moleculară a polimerului scade, dovedind o degradare a acestuia. Degradarea este cu atît mai accentuată cu cît valoarea inițială a greutății moleculare a fost mai mare.

— Stabilizarea polipropilenei reduce considerabil degradarea în timpul procesului de filare.

— În procesul de obținere a fibrelor din granule de polipropilenă, conținutul de fracțiune izotactică, stereobloc și atactică practic nu variază.

— S-a observat că punctele de topire scad cu 6—7°C la transformarea granulelor în fibre, apoi la etirare cresc cu 4—5°C.

— Cristalinitatea polipropilenei scade în timpul filării, crește practic neînsemnat (cu 1—2%) în timpul păstrării bobinelor pe gater o perioadă de 48 de ore, apoi crește pînă la valori de 80—90% în timpul etirării.

— Nu s-a observat apariția de grupe funcționale noi în timpul filării, ceea ce dovedește că în condițiile experimentării nu se produc procese termooxidative intense, ci doar depolimerizări.

— Tenacitatea crește o dată cu mărirea raportului total de etirare, în timp ce alungirea și titrul scad.

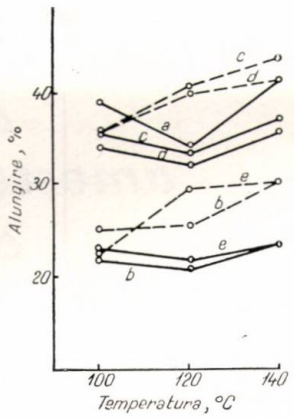


Fig. 12:
—— fixare în aer 30 min;
- - - fixare în abur 60 min.

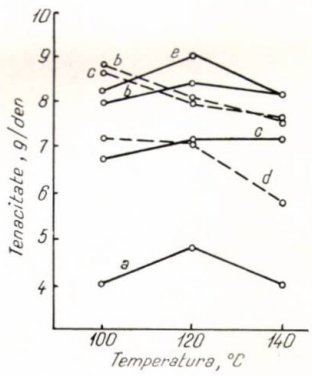


Fig. 13:
—— fixare în aer 30 min;
- - - fixare în abur 60 min.

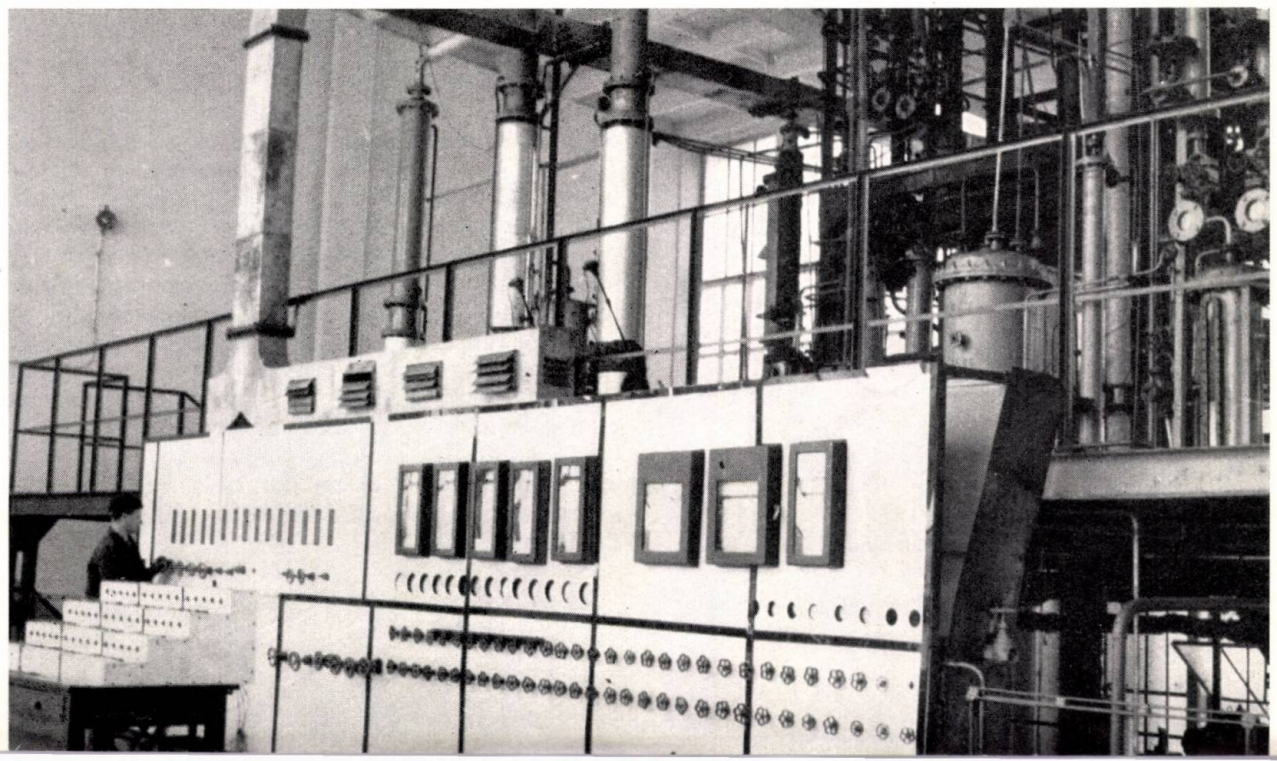
— Lucrul mecanic total scade cu creșterea raportului de etirare, iar modulul de elasticitate crește.

— Fixarea în aer duce la obținerea de alungiri mai mici decît în cazul fixării în abur.

Bibliografie

1. Zukor, L. J. În: Plastics Technol. **6**, iun. 1960, nr. 6, p. 54—55.
2. Natta, G. În: Österr. Chem. Ztg., nr. 7, iul. 1961, p. 205—215.
3. Hall, A. J. În: Fibres and Plastics, **22**, nr. 1, ian. 1961, p. 5—9.
4. Neciaeva, A. S. și Rogovin, Z. A. În: Him. Volokna, nr. 1, ian. 1960, p. 10—12.
5. Gruzdev, V. A., Klimenkov, V. S. și colab. Ibidem, nr. 6, iun. 1960, p. 19—22; Rogovin, Z. A. și Drujinina, T. V. În: Him. Prom. nr. 4, april. 1959, p. 302—304.
6. Danusso, F., Moraglio, G. și Natta, G. În: Ind. Plast. Mod. **10**, nr. 1, ian. 1958, p. 40, 43—45, 55.

Combinatul chimic Făgăraș — Un aspect al tabloului de comandă pentru instalația de formaldehidă.



Echilibrul lichid—vapori al amestecurilor de n-hexan—benzen la presiuni joase

Fr. Gothard și I. Minea

Hexanul normal ce se poate obține prin rectificare din benzinele de distilare primară sau din fracțiuni de benzine (parțial) dezaromatizate rezultă, după cum se știe, într-un amestec azeotrop cu benzenul. Deoarece hexanul normal formează azeotropul cel mai volatil al benzenului din aceste benzine la presiune ordinară, procesul obținerii unor benzine hexanice dezaromatizate trebuie deci să îndepărteze din benzină (cel puțin) benzenul ce a intrat în compoziția ei ca azeotrop cu hexanul normal. Pentru îndepărtarea cantităților mici de benzen din benzine se aplică cu succes procesul de adsorbție (cu silicagel) [7]. În vederea măririi randamentului de benzină dezaromatizată pe ciclu și a numărului ciclurilor suportate de aceeași încărcătură de adsorbant în procesul de adsorbție, s-au cercetat mai multe posibilități pentru micșorarea concentrației benzenului din fracțiunea hexanică înainte de separarea lui prin adsorbție. Dintre aceste lucrări face parte și studiul echilibrului lichid—vapori al amestecurilor *n*-hexan—benzen la presiune joasă, producînd datele fundamentale necesare aprecierii posibilităților de separare a hexanului normal din azeotropul lui cu benzenul prin rectificare la presiune scăzută.

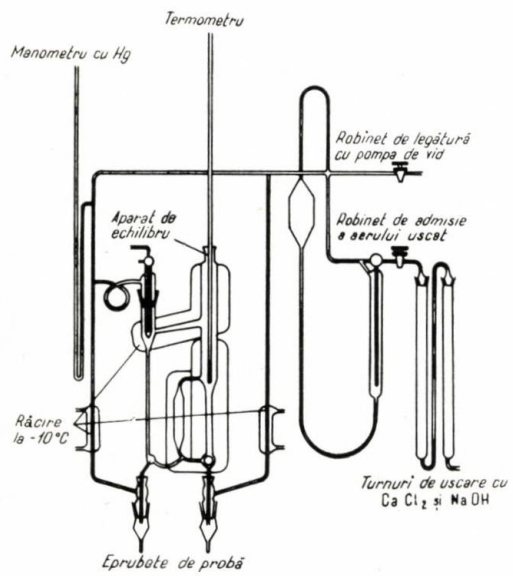


Fig. 1. Schema montajului aparatului de echilibru.

Existența azeotropului *n*-hexan—benzen la presiune normală a fost afirmată, pe baza separărilor realizate pe amestecuri ce conțin și alte hidrocarburi (metilciclopentan ș.a.), încă în lucrările lui Jackson și Young [9], Griswold [10] și Marshner și Cropper [11], în schimb, din determinările de echilibru publicate de Tongberg și Johnston [12] și Myers [13], rezultă că amestecul de *n*-hexan-benzen nu formează azeotrop la presiune normală, ceea ce nu permite interpretarea separărilor realizate pe coloane de rectificare [14]. Din datele echilibrului lichid—vapori al amestecului de *n*-hexan—benzen obținute de autori la presiune normală, corelabile cu ajutorul ecuațiilor van Laar [2], rezultă existența azeotropului la presiune normală, care conține $4{,}5 \pm 0{,}5\%$ moli benzen. Separările ce se pot realiza pe coloane de rectificare eficace în zona concentrațiilor mari de hexan normal la presiunea ordinară, plecînd de la amestecul binar de hexan normal și benzen, pot fi interpretate cu ajutorul datelor de echilibru obținute de autori.

Concluziile lucrărilor citate [12, 13] se datoresc probabil faptului că diferența cea mai mare dintre concentrația benzenului din faza lichidă și faza vaporilor în echilibru, în domeniul concentrațiilor mari (peste 94% molare) de hexan normal, este mai mică (0,06% molare) decît limita inferioară a sensibilității metodei analitice (0,1% molare) folosite.

Cele două hidrocarburi necesare în determinările de echilibru lichid—vapori au fost purificate în modul descris într-o lucrare anterioară [2]. Determinările de echilibru au fost efectuate în aparatul care a fost folosit și la studiul echilibrului lichid—vapori al sistemului *n*-hexan—benzen la presiune normală, descris în lucrarea menționată [2], completat cu dispozitivele pentru scoaterea probei din aparat, răcirea refrigerentelor cu petrol la — 10°C și dispozitivul de manostatare dinamic, conform figurii 1. Aerul aspirat în aparat în momentul opririi este uscat prin trecerea lui printr-o coloană de uscare cu clorură de calciu și o coloană cu hidrat de sodiu. Manostatul folosit admite aerul uscat în aparat funcție de presiunea interioară și permite menținerea presiunii constante cu o variație mai mică de $\pm$ 1 mm col. Hg.

Probele scoase din aparatul de echilibru au fost analizate pe cale refractometrică cu o eroare de $\pm$ 0,05% în valoare absolută. Rezultatele obținute la presiunea de 200, 300 și 400 mm col. Hg sînt redate în tabela 1. Tensiunile de vapori au fost calculate din ecuațiile Antoine [5], iar volatilitățile relative din compoziția fazelor în echilibru. În tabela 1

Tabela 1

DATELE EXPERIMENTALE ALE ECHILIBRULUI LICHID—VAPORI AL AMESTECURILOR *n*-HEXAN—BENZEN LA PRESIUNI JOASE

Nr crt	Presiunea, mm col.Hg	Temperatura, °C	Concentrația *n*-hexanului în faza		Tensunile de vapori, mm col.Hg		Coeficienții de activitate		Volatilitatea relativă
			lichidă, fr. mol.	vapori, fr. mol	*n*-hexan	benzen	*n*-hexan	benzen	
	P	t	x_1	x_2	P_1	P_2	γ_1	γ_2	$\alpha_{1/2}$
1	300	41,6	0,937	0,937	297	195,1	1,010	1,538	1,00
2	200	31,3	0,936	0,934	197,3	126,1	1,012	1,632	0,96
3	400	49,3	0,934	0,936	395,3	264	1,014	1,470	1,03
4	300	41,6	0,936	0,936	297	195,1	1,010	1,538	1,00
5	400	49,3	0,914	0,916	395,3	264	1,014	1,480	1,02
6	400	49,3	0,910	0,914	395,3	264	1,016	1,448	1,05
7	200	31,3	0,910	0,910	197,3	126,4	1,014	1,582	1,00
8	300	41,6	0,934	0,933	297	195,1	1,009	1,561	0,98
9	400	49,6	0,814	0,834	399,6	267	1,026	1,337	1,14
10	300	31,8	0,816	0,834	299,5	196,5	1,024	1,377	1,13
11	200	31,6	0,816	0,831	199,9	128,1	1,019	1,434	1,11
12	200	31,6	0,815	0,831	199,9	128,1	1,020	1,426	1,11
13	400	49,6	0,753	0,782	399,6	267	1,041	1,322	1,17
14	300	41,9	0,750	0,778	300,5	197,5	1,035	1,349	1,16
15	200	31,8	0,749	0,777	201,6	129,2	1,029	1,375	1,16
16	200	31,7	0,753	0,783	200,8	128,6	1,035	1,366	1,18
17	300	43,2	0,515	0,608	315,6	208,2	1,122	1,165	1,46
18	200	32,9	0,506	0,605	210,9	135,6	1,133	1,172	1,50
19	200	33,0	0,502	0,606	211,7	136,1	1,140	1,162	1,52
20	400	50,5	0,520	0,610	412,2	276,5	1,138	1,175	1,42
21	400	53,2	0,277	0,427	453,8	306,1	1,358	1,036	1,95
22	400	53,2	0,272	0,419	453,8	306,1	1,357	1,043	1,94
23	300	45,1	0,273	0,416	339,1	224,4	1,362	1,074	1,89
24	200	35,1	0,260	0,425	230,5	149,0	1,418	1,043	2,10
25	200	32,1	0,650	0,710	204,3	131,0	1,069	1,265	1,32
26	300	50,4	0,055	0,128	410,8	275,5	1,700	1,001	2,46
27	300	49,6	0,068	0,154	399,6	267,1	1,700	1,019	2,495
28	300	41,8	0,912	0,912	299,5	197,0	1,525	1,001	1,000
29	400	49,9	0,655	0,703	403,8	270,2	1,063	1,274	1,24
30	400	50,0	0,655	0,702	405,3	271,3	1,059	1,274	1,24
31	300	42,2	0,653	0,705	304	199,7	1,065	1,284	1,26
32	200	31,2	0,652	0,704	204,5	130,8	1,057	1,310	1,26
33	300	45,4	0,304	0,463	342	227	1,330	1,020	1,96
34	300	45,4	0,302	0,460	342	227	1,330	1,030	1,97
35	200	35,0	0,287	0,450	229,5	148,3	1,360	1,04	2,04
36	200	35,0	0,289	0,446	229,5	148,3	1,340	1,065	1,98
37	400	53,2	0,280	0,415	453,8	306,1	1,306	1,065	1,82
38	200	35,1	0,273	0,427	231,0	149,0	1,36	1,061	1,98
39	400	53,6	0,260	0,412	460	310,5	1,38	1,027	1,99
40	300	45,7	0,266	0,438	347,0	229,8	1,37	1,030	2,14
41	400	58,9	0,041	0,107	551,0	375,5	1,90	0,99	2,8
42	200	40,7	0,030	0,100	287,0	188,2	2,3	0,99	3,6
43	200	40,5	0,035	0,100	285	186,5	2,005	1,000	3,06
44	200	40,6	0,033	0,105	286	187,3	2,23	1,00	3,72
45	300	50,4	0,055	0,127	410,8	275,5	1,67	1,005	2,50
46	400	59,4	0,030	0,074	560	382	1,76	1,001	2,57

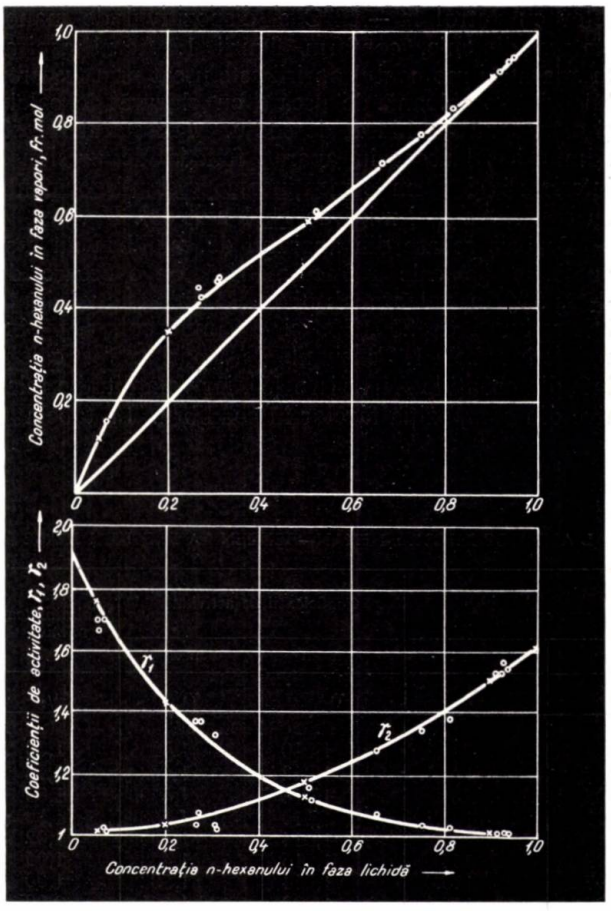


Fig. 2. Reprezentarea datelor echilibrului lichid — vapori $C_6H_{14} - C_6H_6$ la presiunea de 200 mm col. Hg.

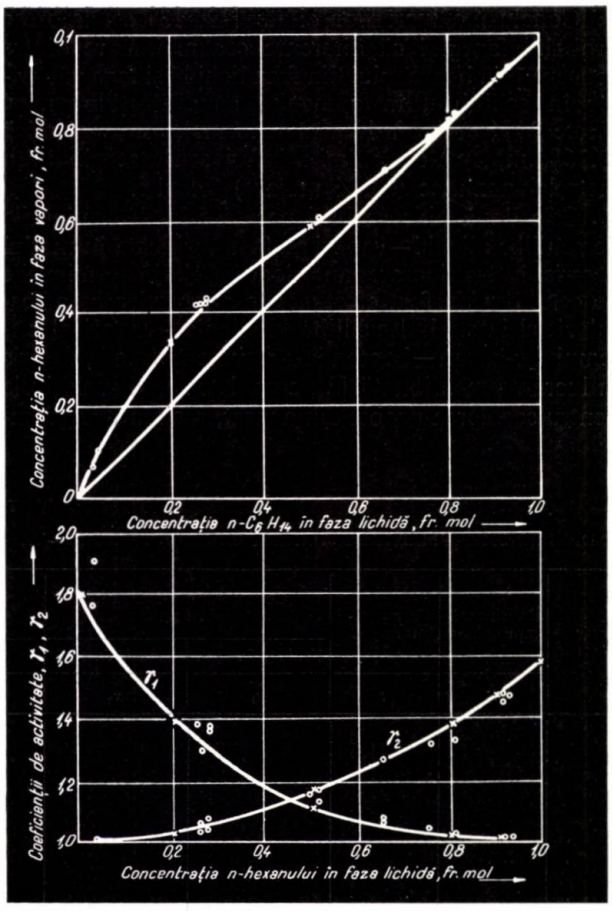


Fig. 3. Reprezentarea datelor echilibrului lichid — vapori $nC_6H_{14} - C_6H_6$ la presiunea de 300 mm col. Hg.

sînt redate valorile coeficienților de activitate, calculate din relațiile cunoscute:

$$\gamma_i = \frac{P \cdot y_i}{P_i \cdot x_i}, \quad (1) \qquad \text{iar:} \qquad \alpha_{1/2} = \frac{y_1 \cdot x_2}{x_1 \cdot y_2}. \quad (2)$$

În figurile 2—4 sînt reprezentate variațiile coeficienților de activitate ai celor două hidrocarburi în funcție de concentrația hexanului normal în faza lichidă și diagramele de echilibru lichid—vapori la presiunile de 200, 300 și 400 mm col. Hg pe baza rezultatelor experimentale. Variația volatilităților relative cu concentrația hexanului normal în faza lichidă și izobarele sînt reprezentate în figura 5.

Prin extrapolarea valorilor coeficienților de activitate la diluții infinite de *n*-hexan, respectiv benzen,

Tabela 2

DATELE ECHILIBRULUI LICHID—VAPORI AL SISTEMULUI *n*-HEXAN—BENZEN LA PRESIUNI JOASE CALCULATE DIN (3), (4), (5)

	Presiunea, mm col. Hg											
	200				300				400			
A *B*	96,28 66,26				90,76 65,11				85,0 63,20			
x_1	γ_1^0	γ_2^0	y_1	t, °C	γ_1^0	γ_2^0	y_1	t, °C	γ_1^0	γ_2^0	y_1	t, °C
0,00	2,02	1,000	0,000	42,25	1,900	1,000	0,000	52,66	1,800	1,000	0,000	60,8
0,05	1,841	1,003	0,129	40,1	1,753	1,002	0,121	50,6				
0,20	1,470	1,036	0,354	36,2	1,432	1,032	0,340	46,8	1,398	1,029	0,330	54,7
0,50	1,128	1,491	0,595	32,9	1,122	1,174	0,590	43,3	1,1161	1,1596	0,590	51,2
0,80	1,016	1,441	0,811	31,7	1,015	1,408	0,816	42,0	1,015	1,379	0,815	49,8
0,90	1,004	1,540	0,902	31,6	1,004	1,504	0,904	41,9	1,004	1,470	0,903	49,6
1,00	1,000	1,640	1,000	31,62	1,000	1,610	1,000	41,86	1,000	1,570	1,000	49,62

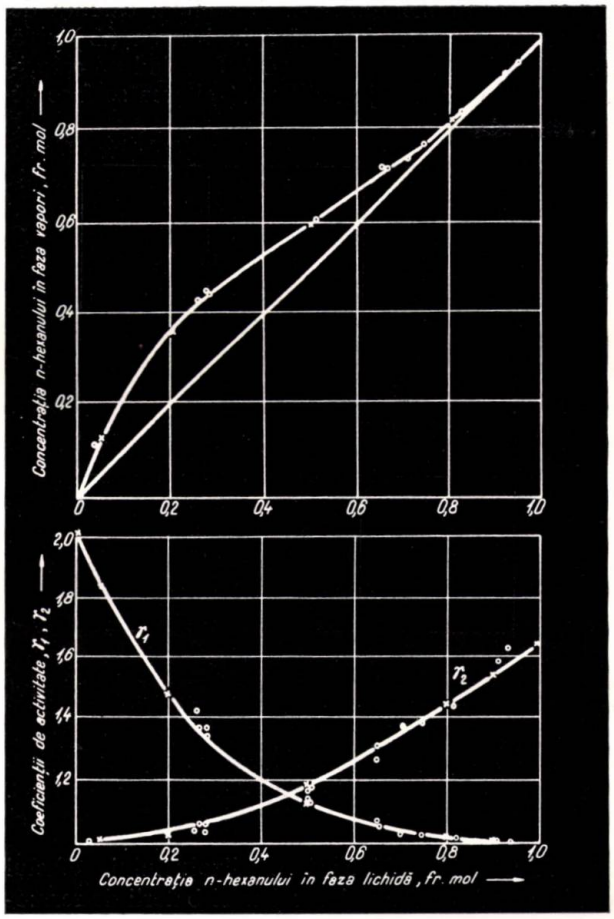


Fig. 4. Reprezentarea datelor echilibrului lichid — vapori $n C_6H_{14} - C_6H_6$ la presiunea de 400 mm col. Hg.

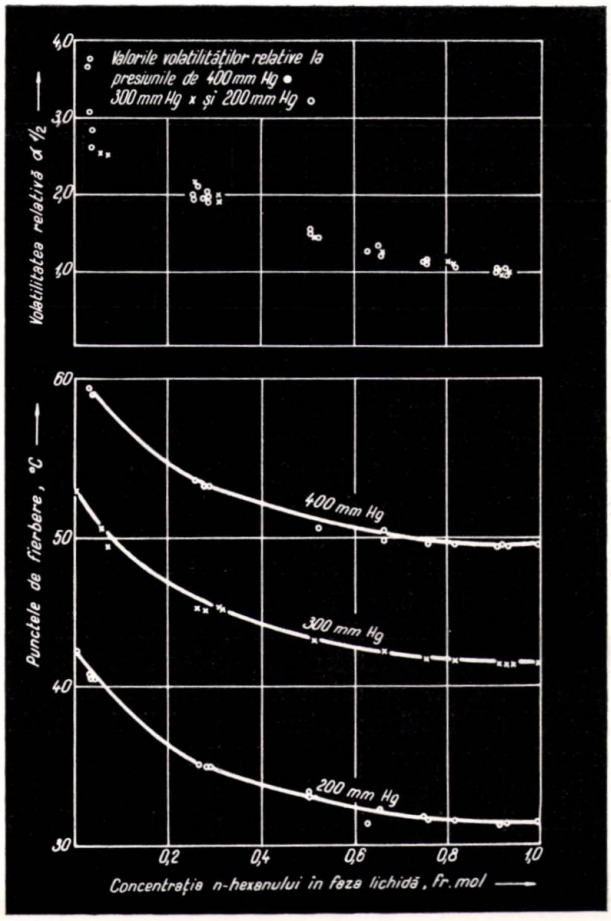


Fig. 5. Izobarele și variația volatilității relative *n*-hexan/benzen cu concentrația *n*-hexanului.

se obțin constantele $A = T \log \gamma_1^0$ și $B = T \log \gamma_2^0$, în ecuațiile van L a a r [4]:

$$\log \gamma_1^0 = \frac{A}{T\left(1 + \frac{x_1}{x_2} \cdot \frac{A}{B}\right)^2}; \qquad \log \gamma_2^0 = \frac{B}{T\left(1 + \frac{x_2}{x_1} \cdot \frac{B}{A}\right)^2} \tag{3}$$

γ_1^0 și γ_2^0 fiind valorile coeficienților de activitate extrapolați la diluția infinită a componentului 1, respectiv 2.

Constantele van L a a r și cîteva din datele echilibrului lichid—vapori calculate ținînd seamă că:

$$y_1 = \gamma_1 \cdot P_1 \cdot x_1/P; \quad (4) \qquad y_2 = \gamma_2 \cdot P_2 \cdot x_2/P \quad (5)$$

$$\gamma_1 \cdot P_1 \cdot x_1 + \gamma_2 \cdot P_2 \cdot x_2 = P \tag{6}$$

sînt redate în tabela 2.

Din datele echilibrului lichid—vapori s-a calculat compoziția azeotropului *n*-hexan—benzen la presiunile de 200, 300 și 400 mm col. Hg, folosind metoda grafică cunoscută, bazată pe relația:

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{\gamma_2}{\gamma_1}. \tag{7}$$

Rezultatul calculului este redat în tabela 3, iar în figura 6 este reprezentată variația compoziției azeotropului *n*-hexan—benzen cu presiunea.

Variația compoziției azeotropului *n*-hexan—benzen cu presiunea a fost verificată prin determinarea compoziției amestecului în capul unei coloane de rectificare, a cărei construcție a fost descrisă într-o lucrare anterioară [1], avînd eficacitatea echivalentă cu 45 talere teoretice (la presiunea ordinară cu amestecul tetraclorură de carbon-benzen) și fiind încărcată cu amestecuri de *n*-hexan și benzen de diferite compoziții, cu concentrația benzenului mai mică, respectiv mai mare decît cea corespunzătoare compoziției probabile a azeotropului.

Substanțele folosite în aceste determinări au fost purificate de asemenea în modul descris în lucrarea citată [2].

Probele obținute din capul coloanei, după stabilirea regimului staționar, au fost analizate pe cale refractometrică cu aceeași eroare, $< \pm 0{,}05\,\%$ mol. În rîndul al

Tabela 3

CONCENTRAȚIA BENZENULUI (%MOL.) ÎN AZEOTROPUL *n*-HEXAN—BENZEN LA PRESIUNI JOASE ȘI PRESIUNE ATMOSFERICĂ [1]

Presiune, mm col. Hg	200	300	400	760
Calculat grafic:				
din determinări de echilibru	8,3	8,0	6,8	4,5
din determinări pe coloană	8,5	7,5	7,0	5,0

doilea al tabelei 3 sînt redate valorile medii aritmetice ale concentrațiilor benzenului în azeotrop, găsite pe această cale, care sînt reprezentate alături de datele calculate în figura 6. În afară de o concordanță satisfăcătoare dintre datele experimentale și cele calculate, se constată că punctele ce reprezintă concentrația benzenului în funcție de presiunea sistemului se găsesc pe o curbă ce se apropie mult unei drepte.

După cum rezultă din figura 6, punctele ce reprezintă variația constantelor $\log \gamma_1^0$ și $\log \gamma_2^0$ cu logaritmul tensiunii de vapori a *n*-hexanului se află de asemenea cu bună aproximație pe linii drepte, în concordanță cu prevederile teoriei [3].

Pentru verificarea variației cu temperatura a coeficienților de activitate extrapolați la diluție

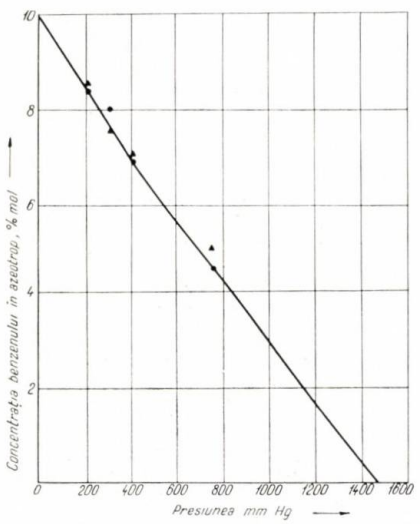


Fig. 6. Variația concentrației benzenului în azeotropul *n*-hexan—benzen cu presiunea.

Tabela 4

COMPARAREA CĂLDURILOR DE DIZOLVARE A *n*-HEXANULUI ȘI BENZENULUI OBȚINUTE DIN DETERMINĂRI CALORIMETRICE ȘI DETERMINĂRI DE ECHILIBRU

Calculat	Temperatura, °C	L_1^0 cal/mol	L_2^0 cal/mol
Din datele calorimetrice	31,6	950±40	600±40
	42,6	870±35	550±30
Din datele de echilibru (8)	31	1 010	640

infinită a componenților, s-a determinat căldura de dizolvare a hexanului normal în benzen (L_1^0) și a benzenului în hexan normal (L_2^0), folosind un calorimetru de tip Vold [8] modificat (agitarea se face cu

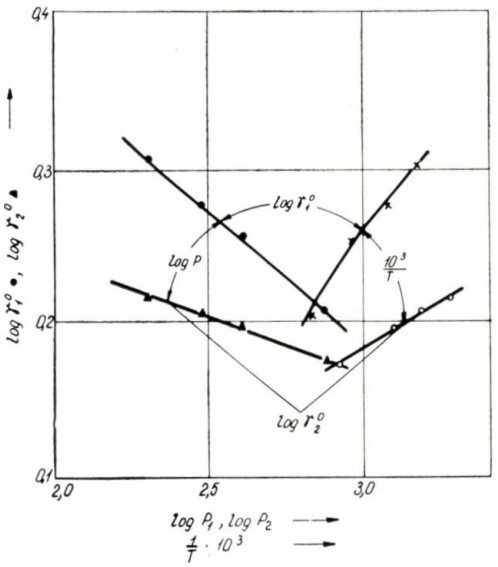


Fig. 7. Variația $\log \gamma_1^0$ și $\log \gamma_2^0$ cu $\log P_1$, respectiv $\log P_2$ la aceeași temperatură la sistemul *n*-hexan [1] —benzen [2].

dispozitivul de adăugare a dizolvatului, efectul termic se măsoară cu ajutorul unei baterii de termocupluri) verificat față de amestecul *n*-hexan—toluen [6]. În tabela 4 sînt redate cîteva din căldurile de dizolvare obținute prin extrapolarea la diluție infinită și căldurile de dizolvare L_1^0 calculate din variația cu temperatura a coeficienților de activitate extrapolați la diluție infinită (fig. 7) conform relației cunoscute [3]:

$$\frac{\mathrm{d} \ln \gamma_1^0}{\mathrm{d}\left(\frac{1}{T}\right)} = \frac{L_1^0}{2{,}303\, R} \qquad (8)$$

Se constată o concordanță satisfăcătoare între datele obținute pe cele două căi, în limita erorilor experimentale.

Concluzii

1. Sistemul *n*-hexan—benzen formează azeotropi la presiuni joase în care concentrația benzenului crește cu scăderea presiunii și deci, spre deosebire de majoritatea amestecurilor, nu urmează regula lui Vrevsky.

2. Variația coeficienților de activitate cu compoziția fazei lichide verifică în mod satisfăcător ecuațiile van L a a r. Compoziția azeotropilor calculată din datele de echilibru și cea determinată în coloana de rectificare concordă în mod satisfăcător. Prin extra-

polare se poate prevedea că concentrația maximă a benzenului în azeotrop la presiuni joase este de sub 10% moli, iar la ~ 2 atm amestecul nu mai formează azeotropi.

Notații

P — presiunea totală, mm col. Hg.
P_i — tensiunea de vapori a componentului i, mm col. Hg.
x_i — concentrația componentului i în fază lichidă, fr. mol.
y_i — concentrația componentului i în fază vapori, fr. mol.
$\alpha_{1/2}$ — volatilitatea relativă a n-hexanului față de benzen.
T — punctul de fierbere, °K.
γ_i — coeficientul de activitate a componentului i.
A, B — constante van Laar (după Gilliland).
i — numărul componentului = 1 (n-hexan), = 2 (benzen), ca indice.
γ_i^0 — valoarea coeficientului de activitate a componentului i extrapolat la diluții infinite.
R — constanta gazelor.
L_i^0 — căldura de dizolvare a componentului i, cal/mol.

Bibliografie

1. Gothard, Fr. În: Rev. Chim. **8**, nr. 10, oct. 1957, p. 644.
2. Gothard, Fr. și Minea, I. În: Rev. Chim. **11**, nr. 12, dec. 1960, p. 702.
3. Hala, E., Pick, F., Fried, V. și Vilim, O. Vapour-liquid Equilibrium, Pergamon Press, 1958, p. 89–90.
4. Robinson, C. S. și Gilliland, G. R. Elements of fractional Distillation. McGraw-Hill B.C., 1950.
5. Rossini, F. D., Mair, B. F. și Streiff, H. F. Hydrocarbons from Petroleum Reinhold P.C., 1953, p. 205–207.
6. Timmermanns, F. The Physico-Chemical Constants of Binary systems in Concentrated Solutions. **1**, 1959, p. 65.
7. Vámos, E. și Földvari, I. Producerea benzinelor dezaromatizate prin cromatografie în fază mixtă. În: MAFKI, nr. 2, febr. 1961, p. 59.
8. Weissberger, A. Technique of organic Chemistry. I. part. 1. Ed. II, 1959, p. 824.
9. Jackson, S. și Young, F. În: J. Chem. Soc. **73**, 1898, p. 993.
10. Griswold, I. și Ludwig, E. E. În: Ind. Eng. Chem. **35**, 1943, p. 117–120.
11. Marshner, R. F. și Cropper, W. P. În: Ind. Eng. Chem. **38**, 1946, p. 262.
12. Tongberg, C. O. și Johnston, F. În: Ind. Eng. Chem. **25**, 1933, p. 733.
13. Myers, H. S. În: Ind. Eng. Chem. **47**, nr. 10, oct. 1955, p. 2 255.
14. Gothard, Fr. și Minea, I. În: Rev. Chim. **11**, nr. 11, noiem. 1960, p. 642.

Un aspect de la Combinatul chimic Făgăraș.

M. Peculea

POMPE DOZATOARE

Pompa dozatoare realizează două funcţiuni: dozează în timp o anumită cantitate dintr-un fluid fie pentru realizarea unui debit constant, fie pentru realizarea unui amestec dorit şi, respectiv, formează un organ de reglare şi totodată de măsurare, cu posibilitatea de reglare a debitului.

În toate cazurile o pompă dozatoare trebuie să prezinte în timp o mare regularitate a debitului, şi ca atare ventilele şi presetupa vor trebui executate cu multă grijă.

Multiplele probleme care sînt în centrul atenţiei secţiei din Cluj a Institutului de fizică atomică impuneau controlul unui debit fluid cu mare precizie şi totodată reglarea unui asemenea debit în funcţie de parametrii instalaţiei cercetate care, la rîndul său, să se păstreze constant, fără a fi influenţat de variaţiile de presiune sau de temperatură, mai sus de organul de reglare.

Respectarea acestor condiţii au dus la construirea unei pompe dozatoare, realizată pe principiul pompei cu piston, cu posibilitatea de reglare a debitului, în

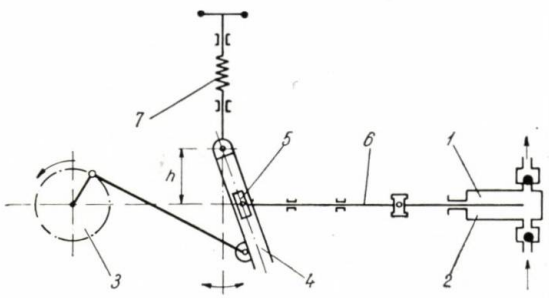


Fig. 1.

timpul funcţionării, prin varierea cursei pistonului de la valoarea nominală la zero.

Mecanismul pompei este cel prezentat în figura 1. Pistonul de tip plunger *2* execută o mişcare de du-te-vino, fiind acţionat de la un mecanism arbore motor-manivelă-bielă *3*, prin intermediul unei culise oscilante *4*, a pietrei de culisă *5* şi tijei *6*, cuplată, cu posibilitate de joc transversal, cu pistonul *2*.

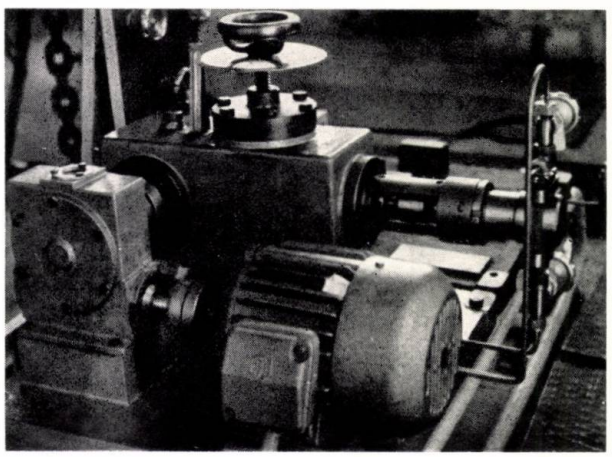


Fig. 2.

Variaţia cursei pistonului se realizează prin coborîrea sau ridicarea culisei *4* cu ajutorul dispozitivului cu şurub *7*.

Pentru menţinerea cît mai exactă a debitului pompat, ventilele dispuse la cilindrul *1* sînt dublate.

Construcţia pompei se caracterizează prin tratarea separată a mecanismului şi a pompei propriu-zise, permiţînd înlocuirea cilindrului şi a plungerului, după necesităţi. Figura 2 reprezintă o pompă dozatoare cu debit variabil, acoperind un domeniu de debite nominale de la 4 la 35 l/h, utilizînd trei garnituri de plungere, cu reglare pînă la valoarea zero. Mecanismul este realizat pentru o putere de 0,6 kW.

Mecanismul de antrenare permite adaptarea unui cap de pompare cu membrană, realizîndu-se astfel o pompă dozatoare cu membrană, prezentînd şi

avantajele acestui sistem: vehiculare de lichide în stare pură și în condiții de perfectă etanșeitate.

Sistemul de reglare a debitului, acționat prin șurubul 7, permite ușoara lui adaptare la comanda de la distanță, prin servomotor, acționat manual sau automat prin traductoare. La rapoarte convenabil alese ale brațelor de pîrghii, raza manivelei motoare și lungimea bielei, variația debitului pompei este direct și liniar proporțională cu înălțimea de ridicare a șurubului 7, respectiv cu unghiul lui de rotire.

Diagrama din figura 3 vine în sprijinul celor afirmate, reprezentînd rezultatele măsurătorilor de debit în funcție de înălțimea de ridicare a șurubului 7, respectiv a unghiului de rotire. Măsurătorile corespund pompei cu debitul nominal de 4 l/h, deci cu capacitatea minimă, deoarece aici abaterile devin mai evidente. Rezultă din măsurători, practic, proporționalitatea liniară care s-a menționat. Abaterea înregistrată la un debit mai mare de 4 l/h se datorește influenței mecanismului, cînd sistemul de balans *4* care atenuează această influență nu mai intervine în cinematica deplasării plungerului. La valori inferioare debitului de 0,5 l/h, abaterea se datorește nu atît influenței sistemului de acționare, cît scăderii randamentului volumetric al pompei, care în restul domeniului rămîne constant. Cu aceste considerente domeniul de utilizare a pompei dozatoare se limitează între valorile lui $h_m = 8$ pînă la $h_m = 36$, respectiv în cazul de față într-un interval de debite cuprinse între 0,5 și 4 l/h.

Debite inferioare lui 0,5 l/h se pot obține lucrînd cu derivarea curentului refulat, cînd s-au obținut

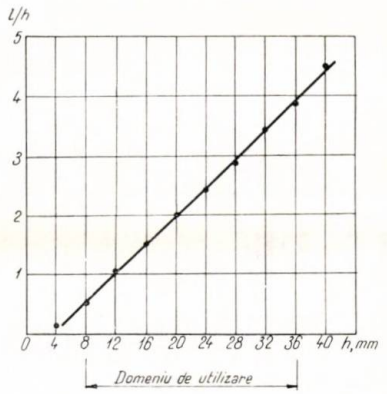


Fig. 3.

la o serie de lucrări de laborator valori de 80 cm^3/h și care s-au păstrat constante în tot timpul experiențelor.

Natura fluidului pompat este aceea care condiționează alegerea materialelor de construcție. În cazul de față cilindrul, plungerul și supapele au fost executate din oțel inoxidabil, iar suprafețele de alunecare și garnitura presetupei din teflon.

◆◆◆◆◆◆

◆◆◆◆◆◆

Recent s-a realizat un cuptor pentru arderea calcarului cu o capacitate de producție de 3 pînă la 6 ori mare decît cea a cuptoarelor de var obișnuite, avînd dimensiuni de gabarit de același ordin de mărime.

Realizarea acestei performanțe a fost posibilă numai prin așezarea arzătoarelor într-o anumită poziție, care asigură o distribuție uniformă a căldurii în zona de calcinare a pietrei de var. Noul cuptor, funcționînd cu gaz metan, este destinat fabricării de var pentru industria sodei și industria siderurgică.

Pe măsură ce industria de biosinteză cîștigă noi domenii de activitate în sinteza unor molecule complexe, ca aminoacizii, hormonii steroizi, carotenul etc., ea cedează sintezei chimice căile de obținere a unor produse cu moleculă simplă. Astfel, de la alcoolul etilic, acetona, butanolul și acidul acetic, care au părăsit calea de biosinteză, trecîndu-se la procedee de sinteză, în ultimul timp alte produse au început a fi industrializate mai economic pe cale de sinteză. În această situație se află și acidul lactic, pentru care în anul acesta se pune în funcțiune o instalație cu o capacitate de producție de 4 530 t/an, pornind de la acid cianhidric și acetaldehidă.

O nouă metodă de preparare a sulfonaților de alchil din olefine a fost recent pusă la punct. În această metodă trioxidul de sulf complexează cu fosfații de alchil, iar produsul rezultat reacționează cu olefinele. Alchilfosfații au rolul de moderator al trioxidului de sulf. Complexul format este solubil în cele mai multe substanțe folosite ca solvenți.

Reactivitatea complexului depinde în mare măsură de proporția dintre SO_3 și fosfat. De exemplu, la o proporție de 1 : 1 trioxid de sulf: fosfat de alchil, complexul format nu reacționează cu benzenul nici la temperaturi de 75°C, în timp ce la proporția de 3 : 1 această reacție are loc chiar la temperatura camerei.

Pentru sulfonarea olefinelor, trioxidul de sulf distilat se introduce în proporții echimoleculare într-o soluție răcită de tributilfosfat, folosind ca mediu de reacție dicloretanul. La complexul format se adaugă olefine de la C_{12} la C_{18}. După terminarea timpului de reacție dorit se adaugă în masa de reacție o soluție de hidroxid de sodiu 50% pentru oprirea reacției. Produsul rezultat, sodiu-alchil-2-hidroxi sulfonat precipită cu excesul de sulfat de sodiu. El este filtrat pentru separarea dicloretanului care, conținînd alchilfosfat, este recirculat după adaosul unei cantități corespunzătoare de trioxid de sulf.

DESPRE UNELE PROBLEME LEGATE DE DETERMINAREA POLAROGRAFICĂ A INDIULUI

St. Neciu, S. Popescu, M. Aurelian şi V. Lunguran

Metodele de analiză cantitativă a metalelor rare sînt dificile, datorită proprietăţilor fizico-chimice care prezintă analogii cu unele dintre elementele ce le însoţesc.

Cerinţa şi importanţa lor industrială au impus un studiu minuţios, necesitînd o atenţie deosebită, iar în stadiul actual s-a ajuns la concluzia că totuşi determinările fizico-chimice au o mare importanţă şi prezintă avantaje faţă de metodele clasice.

Dintre metodele cercetate s-a stabilit că cea polarografică este adecvată utilităţilor, prezentînd un domeniu larg de aplicare — pornind de la microcantităţi pînă la procente — şi respectînd totodată condiţiile de exactitate, rapiditate şi economie.

Metoda polarografică se caracterizează, în general, prin uşurinţa tehnicii, precizia şi maximumul de randament dat într-un interval minim de timp.

Dintre elementele rare cu o mare importanţă valorică face parte şi indiul, a cărui determinare analitică a necesitat o întreagă gamă de încercări cu obţinerea unor rezultate pozitive, redate în lucrarea de faţă.

Indiul se determină ca atare, indiferent de natura materialului, condiţiile sau mediul în care acesta se găseşte.

Deşi metodele aplicate se caracterizează prin simplitatea lor, totuşi acestea sînt dependente de o serie de parametri, care condiţionează desfăşurarea optimă a fazelor, iar nerespectarea acestora duce inevitabil la rezultate eronate.

Datorită acestui fapt, în laborator s-au făcut ample cercetări, studiind variaţiile tuturor factorilor, pentru a găsi domeniul de utilizare corectă. adică limitele de aplicare care nu pot fi depăşite.

Pentru a facilita un riguros control asupra modului de lucru şi a tehnicii elaborate, s-au aplicat pentru determinarea polarografică a indiului două variante distincte, şi anume:

a) procedeul prin extracţie şi

b) metoda separărilor prin precipitare.

Pentru ambele variante, determinarea indiului este împiedicată de prezenţa unor cantităţi aproximative de Te, Se, Mn^{2+}, Cd^{2+}, Cu^{2+}, Pb^{2+}, As^{3+}, Fe^{3+}, Tl^{+}, Sb^{3+}, Sn^{2+} şi Zn^{2+}.

O atenţie deosebită trebuie acordată Mn^{2+} din grupa Me^{II}, care cu In formează indatul de Mn — Mn $(InO_2)\cdot nH_2O$ sau combinaţii complexe de forma generală Me^{II} $(InO_2)\cdot nH_2O$, provocînd împiedicarea sau denaturarea treptei indiului.

Cantităţi mici de Cd^{2+} influenţează negativ rezultatele, erorile datorîndu-se fie suprapunerii potenţialelor (Cd^{2+} are aproape acelaşi potenţial de polarizare), fie frînării procesului de polarizare.

De asemenea, unii anioni, cum ar fi acidul percloric (ClO_4^-), acidul sulfuric (SO_4^{2-}), gruparea halogenurilor (F^-, Cl^-, Br^-, J^-) şi sărurile lor, deformează treptele semiundelor, iar reducerea se desfăşoară reversibil. Creşterea concentraţiei halogenurilor determină ca potenţialul semiundei să se deplaseze spre domeniul negativ. Datorită acestui fapt, sînt necesare eliminarea elementelor care împiedică desfăşurarea în bune condiţii a analizei, aşa cum ar fi îndepărtarea Pb^{2+} sub formă de $PbSO_4$, Cu^{2+}, Zn^{2+} şi Cd^{2+} cu amoniac, ca $Cu(OH)_2$, respectiv $Zn(OH)_2$ şi $Cd(OH)_2$, şi reducerea Fe^{3+} care este foarte importantă, întrucît ionul de Fe^{3+} dă un curent de difuziune la un potenţial de zero.

Reducerea ionului de Fe^{3+} se face cu fier redus cu hidrogen, deoarece acesta din urmă nu deranjează mersul determinării:

$$Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$$

Fierul redus mai are şi rolul de a cimenta eventualele urme de impurităţi care au scăpat în timpul prelucării, pentru îndepărtarea lor.

Schematic se pot arăta fazele în care elementele care deranjează sînt eliminate aproape în totalitatea lor, atît prin varianta cu extracţie cît şi pentru metoda separărilor prin precipitare.

Astfel pentru prima variantă:

Fe^{3+} se îndepărtează la extracţie sub formă de Fe^{2+} şi reducere;

Cu^{2+}, Cd^{2+}, Zn^{2+} — prin precipitare cu NH_4OH, extracţie şi cimentare;

Sn, Sb, As — prin evaporare cu HBr, extracţie şi cimentare;

Tl — prin evaporare cu HBr;

Pb — prin precipitare cu H_2SO_4 şi extracţie;

Se, Te — prin precipitare, separarea lor prin reducerea cu clorhidrat de hidrazină, evaporare şi extracţie.

Pentru varianta a doua:

Se, Te — prin separare cu clorhidrat de hidrazină;

Cu, Cd, Zn — prin precipitare repetată cu NH_4OH;

Pb, Sb, As, Sn — prin precipitare cu NaOH 10%;

Fe^{3+} — prin reducere la Fe^{2+};

urmele de Cu, Sb, Sn, As — prin cimentare pe Fe redus.

Privind extracţia indiului cu eter etilic, literatura de specialitate arată că acesta se extrage cantitativ, aproape 100% în mediul de HBr 4*M*.

Variind molaritatea HBr se constată că extracţia indiului este parţială, fapt care, de altfel, a constituit unul dintre parametrii studiaţi în laborator, confirmînd astfel cercetările indicate în literatura de specialitate.

Tabela 1

Molaritatea HBr/l	Extracția indiului sub formă de $InBr_3$/l în sol. 0,1, ml	Extracția procentuală a impurităților în mediu eteric sub formă de bromuri în soluții de 0,1 mol/l											
		$FeBr_3$	$CuBr_2$	$CdBr_2$	$ZnBr_2$	$SnBr_2$	$SnBr_4$	$SbBr_3$	$SbBr_5$	$AsBr_3$	$TlBr_3$	Se^{IV}	Te^{IV}
1,0	15,0	< 0,1	0,5	0,4	1,3	32	11,5	—	—	3,0	>99,9	0,3	0,7
2,0	85,2	1,4	—	—	5,0	64	45,2	37,9	—	—	>99,9	—	—
3,0	98,6	55,0	1,5	—	—	79	73,6	22,3	—	6,7	—	—	—
4,0	99,9	97,1	—	—	4,9	84	85,4	14,9	—	22,8	>99,9	3,5	—
5,0	99,4	97,1	4,2	—	—	78	77,4	9,0	95,4	63,1	—	18,3	—
6,0	93,5	94,6	6,2	0,9	91,6	36	45,1	6,1	79,6	72,9	>99,9	31,0	2,2

În tabela 1 se arată extracția procentuală a indiului și a impurităților respective în mediul de HBr, la diferite concentrații (molarități).

S-a arătat că In^{3+} se poate determina indiferent de natura materialului în care se găsește, acesta fiind adus în mediul propice efectuării analizei. Totuși, concluziile practice trase din cercetările făcute arată că mediul acid este cel mai adecvat pentru decelarea polarografică a indiului, deși există temerea ca treapta acestuia să coincidă cu aceea a cadmiului, întrucît potențialele de jumătate de treaptă ale acestor elemente sînt aproape identice. În soluții neutre sau slab acide ale In^{3+} se petrece procesul de hidroliză, fapt care provoacă reducerea treptei în raport cu timpul.

S-au făcut încercări în laborator pentru determinarea In^{3+} în mediu alcalin; din rezultatele obținute s-a tras concluzia că pentru cantități mai mici de 20 mg valorile sînt reproductibile, însă în cantități ce depășesc această limită se produc erori datorită hidrolizării care nu permit decelarea, aplicarea practică a metodei fiind eronată.

În tabela 3 sînt prezentate valorile unor determinări de In^{3+} în mediu acid, la care s-a variat concentrația ionului In^{3+}, obținîndu-se rezultate satisfăcătoare, cu erori care nu depășesc $\pm$ 1% pentru cantitatea de 0,5 mg etalon de indiu luată în lucru. Normal, eroarea scade pe măsură ce cantitatea de element luată în analiză crește, așa după cum reiese din rezultatele obținute de autori.

Luînd în considerație rezultatele obținute prin metoda extracției, se poate afirma că ea a fost aplicată cu succes, erorile neînsemnate datorîndu-se, în general, mecanismului tehnic al separărilor din numeroasele faze constituente ale prelucrării materialului.

Analizînd fazele respective care se desfășoară în timpul prelucrării materialului pînă la obținerea rezultatului final, se desprind o serie de factori care trebuie relatați în scopul aplicării lor riguroase.

Tabela 2

Nr. probei	In luat în lucru, mg	In găsit în analiză, mg	E_a, mg	E_r, %	
1	15	14,7	−0,3	−2	
2	15	15	0	0	
3	15	14,4	−0,6	−4	$E_m < 2\%$
4	15	14,5	−0,5	−3,3	
5	15	14,7	−0,3	−2	
6	15	15,1	+0,1	+0,67	
7	15	14,7	−0,3	−2	
	f	$M=\frac{\Sigma m}{n}$	$E_a=f-m$	$E_r=\frac{E_a}{f}100$	

Tabela 3

Nr. determinării	Etalon In luat în lucru, mg	In^{3+} găsit la analiza polarografică, mg	E_a, mg	E_r, %	Observații
1	0,5	0,496	−0,004	−1	Etaloanele au fost prelucrate conform primei variante, adică prin extracție
2	1,0	0,999	−0,001	−0,1	
3	5,0	4,999	−0,001	−0,02	

Aspecte generale asupra primei și celei de-a doua variante

1. Se dovedește, prin lucrările efectuate, că excesul de reactiv produce în cazul nostru efecte negative, în sensul că In^{3+} nu poate fi decelat cantitativ. De exemplu, excesul de

Tabela 4

Proba	Natura materialului	Prima variantă		A doua variantă		
		In, %	E_a, %	față de proba medie, In, %	față de proba medie, E_a, %	
$R.D_3$	Concentrat de indiu	0,050	−0,0016	0,0505	−0,0014	Eroarea între cele două metode = 0,6%
		0,051	−0,0006	0,052	+0,0001	
		0,049	−0,0026	0,0525	+0,0005	
		0,053	+0,0014	0,053	+0,0011	
		0,055*	+0,0034	0,0515**	0,0004	

* Valoarea medie 0,0516.
** Valoarea medie 0,0519.

NH_4OH folosit dizolvă o parte din $In(OH)_3$, astfel că parțial In trece în soluție, provocînd pierderi considerabile. Se precizează că precipitarea In^{3+} va avea loc pînă la slab miros de amoniac. Repetarea precipitărilor este necesară pentru îndepărtarea

Tabela 5

Proba	Forma sub care se prezintă	In găsit în analiză, g %	Total In, g %	E, %
P'94	precipitat	89	96	4
FP'94	filtrat	7		
C_1	precipitat	74	95	5
FC_1	filtrat	21		

impurităţilor care deranjează mersul determinării, lucru care se aplică şi în cazul variantei a doua.

Rezultatele determinărilor noastre denotă acest lucru, aşa după cum reiese şi din tabela 6.

Tabela 6

In luat în lucru, mg	In găsit la analiză, mg	E_a, mg	E_r, %	Observaţii
0,5	0,499	−0,001	0,02	Prin precipitare cu NH_4OH pînă la slab miros
0,5	0,205	−0,295	−59,0	Cu exces de NH_4OH
0,5	0,225	−0,275	−55,0	Cu exces de NH_4OH

2. În decursul analizei probele nu se evaporă la sec, întrucît $InBr_3$ prezintă un punct de sublimare scăzut, aşa cum reiese din tabela 7, care reprezintă punctele de topire şi fierbere ale impurităţilor şi indiului sub formă de bromuri.

Tabela 7

Elementul sub formă de bromură	Punct de topire, °C	Punct de fierbere, °C
$InBr_3$	436	sublimează
$TeBr_2$	210 (280)	339
$CdBr_2$	567	963
$ZnBr_2$	394	650
$CuBr_2$	498	—
$PbBr_2$	373	916
$AsBr_3$	32,8	221
$SnBr_4$	21	202

3. Adăugarea de acid sulfuric în diferite cantităţi provoacă variaţia valorii mărimii treptei polarografice a indiului. În consecinţă trebuie respectat cu rigurozitate volumul de H_2SO_4 care se adaugă atît la probe cît şi la etaloane.

4. Timpul necesar pentru reducerea Fe^{3+} cu Fe redus se respectă cu stricteţe, întrucît variaţia acestui parametru influenţează în sens negativ înregistrarea probelor sau a etaloanelor, datorită Fe^{3+} parţial existent în soluţie.

Tabela 8

Nr. determinării	In luat în lucru, mg	In găsit la analiză, mg	E_a, mg	E_r, %	Timpul de reducere cu Fe^{2+}, min
1	0,5	0,499	−0,001	−0,02	10
2	0,5	0,45	−0,05	−10	≈ 5
3	0,5	0,43	−0,07	−14	≈ 5
4	0,5	0,39	−0,11	−22	≈ 2

Reactivii necesari după prima variantă au fost:

HCl conc. p.a.	NH_4Cl p.a.
HCl 1 *n*	HBr conc. p.a.
HCl 6 *n*	HBr 4 *n*
HCl 1:3	Br p.a.
HNO_3 conc. p.a.	$Na_2S_2O_3$ p.a.
H_2SO_4 conc. p.a.	Eter etilic p.a.
H_2SO_4 1:1 p.a.	H_2O_2 30% p.a.
NH_4OH conc. p.a.	Fe redus
NH_4OH 1:1 p.a.	Soluţie de clei 1%

Aparatura folosită a fost un polarograf L.P.60 (cu înregistrare automată).

Soluţia-etalon de In^{3+}

Se cîntăresc 5 g In şi se dizolvă la cald în 10 ml HCl concentrat. După răcire se aduce la semn cu apă distilată într-un balon cotat de 500 ml. Soluţia conţine în acest caz 10 mg/ml. Din această soluţie se pot pregăti etaloane de concentraţii mai mici, după necesitate.

Principiul metodei cu extracţie

Determinarea In^{3+} se bazează pe precipitarea cu NH_4OH sub formă de $In(OH)_3$, care începe la $pH = 3{,}41 - 3{,}43$; prezenţa ionului Fe^{3+} în proporţie de aproximativ 0,2% este necesară, întrucît acesta favorizează cantitativ reacţia şi constituie un bun suport pentru precipitarea In^{3+}.

$In(OH)_3$ obţinut este transformat în $InBr_3$, urmînd extracţia cu eter etilic din mediul de HBr 4*n* şi apoi reextracţia cu HCl 6 *n* pentru obţinerea $InCl_3$.

Polarografierea soluţiei de In are loc după reducerea Fe^{3+} cu fier redus în mediu de HCl 1:3 şi cu adaos de soluţie de clei pentru sensibilitatea corespunzătoare a galvanometrului.

In^{3+} se reduce pe catodul de mercur pînă la indiu metalic, conform reacţiei:

$$In^{3+} + 3e^- \rightarrow In_{(Hg)}.$$

Deci, treptele cu pantă abruptă care sînt uşor de măsurat corespund reducerii a trei electroni, permiţînd determinarea polarografică a indiului.

Modul de lucru în cazul determinării In^{3+} (varianta I)

Dezagregarea probei se face, după caz, cu acizii respectivi, iar în ultimă instanţă cu apă regală sau amestec de acizi Lunge — inversul apei regale.

La *x* ml soluţie (parte alicotă) sau 5—10 g minereu se adaugă 30 ml HCl concentrat, care se aduce prin evaporare la un volum de 10—15 ml probă dezagregată. Pentru oxidare se adaugă 10 ml HNO_3 concentrat şi se fierbe pînă aproape de sec. (Se menţionează că evaporările nu se fac la sec, întrucît In^{3+} se volatilizează, şi pierderile ar fi inevitabile.)

Dacă proba dezagregată conţine un reziduu, se filtrează, întrucît acesta constituie SiO_2 (silicea), care împiedică îndepărtarea elementelor care stînjenesc determinarea In^{3+}.

Pentru precipitarea Pb^{2+} se adaugă circa 2 ml H_2SO_4 concentrat şi se fierbe cu atenţie pentru înlesnirea formării $PbSO_4$, şi apoi se filtrează.

Filtratul obţinut se tratează cu 15 ml HCl concentrat şi 100 ml apă distilată, făcîndu-se apoi la cald precipitarea (elementelor din grupa a III-a) hidroxizilor cu NH_4OH concentrat şi apoi NH_4OH 1:1, în prezenţa a 6 g NH_4Cl pînă la slab miros de amoniac, şi după menţinerea pe baia de nisip timp de 10 min (pentru precipitarea completă şi sedimentare) se filtrează prin bandă albă de circa trei ori.

Precipitatul se spală cu o soluţie fierbinte de apă distilată care conţine NH_4Cl 1% şi cîteva picături NH_4OH pînă la miros foarte slab.

Precipitatul spălat se dizolvă în HCl 1 *n*, hîrtia de filtru se spală apoi cu apă distilată fierbinte.

Faza de precipitare se repetă pînă la obţinerea filtratului incolor şi totodată pînă la eliminarea unora dintre elementele care împiedică determinarea In^{3+}. (Filtratele se controlează cu NH_4OH concentrat de fiecare dată fără a se mai adăuga NH_4Cl pentru a avea siguranţa că elementele din grupa a III-a au fost precipitate cantitativ.)

Soluţia obţinută prin dizolvarea hidroxizilor cu HCl 1 *n* se evaporă pînă aproape de sec. Se adaugă 10 ml HBr concentrat şi 0,5—1 ml Br şi se evaporă pînă aproape de sec, repetîndu-se această operaţie.

Probei evaporate i se adaugă 10 ml HBr 4 *n* şi porţiuni mici de $Na_2S_2O_3$ pînă la decolorare, lăsîndu-se în repaos 5—7 min, pentru terminarea integrală a reacţiei.

Soluţia incoloră de $InBr_3$ se filtrează într-o pîlnie de separare de 250 ml prin hîrtie de filtru bandă albă ce conţine un tampon de vată. Paharul se spală de trei ori cu cîte circa 2—3 ml HBr 4 *n* şi se adaugă 30—35 ml eter etilic, agitîndu-se timp de 2 min. Pentru stratul apos se repetă extracţia cu aceeaşi cantitate de eter.

Fracţiunile eterice reunite se agită timp de 30 s cu 5 ml HBr 4 *n* saturat cu eter, adaugîndu-se 1—2 cristale de $Na_2S_2O_3$. Această operaţie se repetă cu rigurozitate pentru îndepărtarea cît mai posibilă a cantităţilor mai mari de Fe^{3+}.

Soluţiile de spălare se extrag cu 10 ml eter etilic, şi după agitare timp de 1 min se adaugă 1 ml HBr 4 *n* pentru recuperarea In^{3+} eventual trecut în soluţiile de spălare. Fracţiunea eterică se adaugă la volumul eteric extras.

Soluţiile eterice reunite se extrag de două ori cu cîte 30 ml HCl 6 *n* şi 2—3 picături de H_2O_2 30%, agitîndu-se de fiecare dată timp de 2 min.

La In^{3+}, trecut sub formă de clorură, se adaugă cu exactitate 2 ml H_2SO_4 1:1 şi se aduc la fumuri albe, cînd se introduc 2—3 picături H_2O_2 30% pentru distrugerea eventualelor urme organice de eter, continuîndu-se evaporarea pînă (aproape) la sec.

După răcirea paharului ce conţine proba respectivă se adaugă 5 ml apă distilată şi se evaporă pînă aproape de sec. Se repetă această operaţie cu 5 ml HCl concentrat.

Se adaugă 10 ml HCl 1 : 3 şi se adaugă Fe redus, menţinîndu-se timp de 10 min pentru reducerea totală a Fe^{3+}.

Soluţia astfel obţinută se filtrează în fiola de polarografiere ce conţine Hg, prin hîrtie de filtru bandă albastră.

Se adaugă o picătură de soluţie de clei 1% şi se barbotează timp de 10 min cu un curent de hidrogen.

Se trece la polarografiere sau înregistrarea In^{3+} pe un catod de mercur, care să aibă 40 de picături pe minut, la un potenţial între 0,43 şi 0,64.

Prelucrarea etalonului

Se iau *x* ml etalon cu un conţinut cunoscut de In^{3+}, la care se adaugă 2 ml H_2SO_4 1 : 1; se aduc la fumuri albe şi se introduc 2—3 picături de H_2O_2 30%, continuîndu-se evaporarea pînă la sec.

Se adaugă 5 ml apă distilată, se evaporă şi se repetă operaţia cu 5 ml HCl concentrat.

Etalonului evaporat i se adaugă 10 ml HCl 1 : 3 şi se trece la reducerea Fe^{3+} cu Fe redus, timpul fiind limitat la 10 min, trecîndu-se după filtrare şi după adăugarea unei picături de clei 1% la barbotarea, timp de 10 min, cu un curent de hidrogen.

Se trece la înregistrarea etalonului, treapta fiind necesară la calcularea conţinutului de In^{3+} în probă.

Tehnica securităţii

Prelucrarea probelor cu HBr şi Br se face în nişe cu tiraj puternic, pentru ca vaporii reactivilor să nu parvină în laborator, fiind substanţe nocive. Este recomandabil să se poarte ochelari de protecţie şi mănuşi de cauciuc, întrucît vaporii de brom atacă în special ochii şi provoacă leziuni durabile.

De asemenea, extracţiile se fac în nişe cu ventilaţie bună şi lipsite de surse de căldură şi foc.

Manipularea mercurului se face în nişele prevăzute pentru aparate (polarografe), cu gură de ventilaţie joasă, capabile să tragă vaporii grei. Mercurul se păstrează în locuri speciale sub temperatura de 18°C, întrucît sub această temperatură volatilitatea este redusă.

Reactivii necesari după varianta a II-a sînt:

HCl conc. p.a.
HCl 1:1
HCl 1:4
HNO_3 conc. p.a.
H_2SO_4 conc. p.a.
NH_4OH conc. p.a.
NH_4OH 1:1
NH_4Cl p.a.
NaOH 10%
Fe redus
Sol. gelatină 1%
Sol. $FeCl_3$ 1%.

Aparatura a fost un polarograf L: P.60 (înregistrare automată).

Principiul metodei separărilor prin precipitare

Metodele separărilor prin precipitare se bazează tot pe transformarea In^{3+} sub formă de $In(OH)_3$ cu NH_4OH, repetîndu-se această operaţie pînă la obţinerea filtratului incolor, deci eliminarea cantitativă a Cu, şi pînă la îndepărtarea unei majorităţi din elementele care împiedică mersul determinării.

Se reprecipită de 2—3 ori cu NaOH 10%, pentru înlăturarea impurităţilor existente, urmînd reducerea Fe^{3+} cu fier redus, care se menţine timp de 30—45 min.

Polarografierea In^{3+} are loc în mediul de HCl 1 : 4 în prezenţa soluţiei de gelatină 1% drept catalizator.

Modul de lucru pentru determinarea In^{3+} (varianta a II-a)

Metoda separărilor prin precipitare prezintă avantajul rapidităţii, prin eliminarea fazei de extracţie şi a reactivilor nocivi.

Pentru dezagregarea probei sau prelucrarea soluţiei de analizat se aplică acelaşi procedeu ca în prima variantă.

Se recomandă ca după evaporarea soluţiei cu HCl concentrat să se repete această operaţie cu HNO_3 concentrat şi Br pentru oxidarea puternică a probei.

Pentru îndepărtarea impurităţilor se întrebuinţează aceeaşi tehnică şi reactivii utilizaţi în metoda arătată. De exemplu, pentru eliminarea Se şi Te, precipitarea cu clorhidrat de hidroxilamină este cea mai indicată.

Soluţia de analizat sau dezagregată din care s-a îndepărtat Se, Te, SiO_2, Pb se aduce cu apă distilată la un volum de circa 200 ml, făcîndu-se apoi la cald precipitarea hidroxizilor cu NH_4OH concentrat şi NH_4OH 1 : 1 pînă la slab miros de amoniac. Se menţine pe baie timp de 15 min, pentru precipitare cantitativă şi sedimentare. Precipitatul se filtrează prin hîrtie de filtru bandă albă, spălîndu-se cu o soluţie de apă distilată, conţinînd NH_4Cl 1% şi cîteva picături de NH_4OH pînă la miros foarte slab.

Precipitatul se dizolvă cu HCl 1 : 3 fierbinte şi cu o cantitate minimă posibilă, aducîndu-se din nou cu apă distilată la un volum de circa 200 ml.

Această fază de precipitare cu NH_4OH se repetă de circa trei ori sau de *n* ori pînă cînd se obţine filtratul incolor.

În acelaşi mod se face precipitarea la cald cu NaOH 10% pînă cînd stratul limpede de la suprafaţa probei nu mai precipită. Filtrarea precipitatului se face prin hîrtie de filtru bandă albă şi se spală cu o soluţie fierbinte de NaOH 2%.

Operaţia de precipitare cu NaOH 10% se repetă de două ori, pentru a avea siguranţa precipitării cantitative a elementelor din grupa a III-a.

Soluţia filtrată după ultima precipitare cu NaOH 10% se evaporă pînă aproape de sec.

Reziduul se aduce cu atenţie într-un balon cotat de 25 ml, la care se adaugă două picături de gelatină 1%, aducîndu-se la semn cu HCl 1 : 4.

Soluţia clorhidrică se aduce într-un pahar Berzelius de 50 ml şi se adaugă Fe redus, agitînd timp de 5 min. Se menţine în repaos 30 min, respectîndu-se cu rigurozitate timpul de reducere.

Proba se filtrează prin hîrtia bandă albastră într-o fiolă de polarografiere conţinînd mercur. Soluţia se polarografiază în condiţiile cunoscute.

Prelucrarea etalonului

La *x* ml etalon cu un conţinut cunoscut se adaugă 10 ml soluţie $FeCl_3$ şi se evaporă pînă aproape de sec. Reziduul dizolvat în HCl 1:4 se aduce într-un balon cotat de 25 ml. la care se adaugă două picături soluţie de gelatină 1%. Balonul se aduce la semn cu HCl 1 : 4. Conţinutul balonului bine agitat se aduce într-un pahar de 50 ml şi se adaugă Fe redus, agitîndu-se timp de 5 min. Se menţine timp de 30 min, şi apoi se filtrează prin hîrtie de filtru bandă albastră într-o fiolă de polarografiere conţinînd mercur.

ICECHIM

Bibliografie

1. Krimkova, T. A., Siniakova, S. I. şi Arefieva, T. V. Analiza polarografică, Goshimizdat, Moscova 1959, p. 259—268.
2. Dolejal, J. În: Chem. listy, **50**, 1956, p. 54.
3. Krasikova, V. M. Determinarea polarografică a indiului din minereuri de staniu. Metode de analize polarografice ale materiei prime minerale. Gosgheolizdat, Moscova, 1960.
4. Gurin, P. A. Despre metoda polarografică a determinării indiului. Metode chimice, fizico-chimice şi spectrale de cercetare a elementelor rare şi disperse. Gosgheolizdat, Moscova, 1961, p. 41.
5. Ma Tzî-cen. Determinarea polarografică a indiului din minereuri. Metode chimice, fizico-chimice şi spectrale de cercetare a elementelor rare şi disperse. Gosgheolizdat, Moscova, 1961, p. 79.

SCURTE COMUNICARI

I. Ionescu, D. Popescu şi St. Enache: **Contribuţii la dozarea hidrazidei acidului izonicotinic din comprimate**

Hidrazida acidului izonicotinic face parte dintre medicamentele tuberculostatice, fiind cunoscută încă de la începutul anului 1952 ca un antimiobacterian puternic. Se prezintă sub formă de ace incolore, fără miros, cu p. t. 169—171°C.

Sub numele de Rimifon, Izoniazid, Neoteben, Nidrazid, HIN se prescrie în comprimate a 0,05 g şi soluţie injectabilă 2,5% în fiole de 5 ml.

În ceea ce priveşte determinarea cantitativă a hidrazidei acidului izonicotinic, literatura de specialitate prevede metode titrimetrice bazate pe proprietăţile reducătoare ale grupării hidrazidice: $-NH-NH_2$, în special procedeul iodometric după reacţia $-NH-NH_2 + 2\ J_2 \rightarrow N_2 + 4\ HJ$ şi procedeul bromatometric bazat pe reacţia $-NH-NH_2 + Br_2O_3^{--} \rightarrow 3\ N_2 + 2\ Br^{-} + 6H_2O$.

De asemenea este prevăzută titrarea prin oxidare cu iodat de potasiu după o prealabilă hidroliză, prin încălzire timp de o oră la refrigerent cu reflux, în mediu de acid clorhidric şi în prezenţa cloroformului, după reacţia:

$N_2H_4 + JO_3K + 2HCl \rightarrow N_2 + JCl + KCl + 3\ H_2O$.

Se mai prevăd dozări şi cu alţi oxidanţi, ca: permanganat de potasiu, hipobromit de sodiu sau acid selenios.

În ceea ce priveşte titrările în mediu neapos, Anastasi, Niccarelli şi Novacic propun o metodă de dozare bazată pe neutralizarea restului acidic (gruparea —CO) cu metilat de sodiu, folosind ca solvent dimetilanilina şi ca indicator albastru de timol, spre deosebire de J. F. Alicino, care dozează bazicitatea grupării $-NH-NH_2$ cu acid percloric, în mediu de acid acetic glacial şi cristal violet ca indicator.

Ca metode colorimetrice, literatura de specialitate prevede o serie de reactivi, ca: β-naftochinona sulfonată, acidul l-amino-3-nafto-4-sulfonic, care dau compuşi coloraţi cu hidrazida acidului izonicotinic.

C. W. Ballard şi P. C. Scott stabilesc un procedeu spectrofotometric bazat pe formarea unui produs colorat purpuriu, obţinut cu l-clor-2,4-dinitrobenzen în soluţie de etanol şi în prezenţa tetraboratului de sodiu, a cărui absorbţie maximă este de 530 mμ.

În 1959, J. W. Diller şi colaboratorii au publicat un procedeu de cromatografie pe hîrtie pentru separarea şi identificarea hidrazidei acidului izonicotinic şi a unor compuşi asemănători. Autorii folosesc ca sistem de solvenţi alcool izopropilic — apă — amoniac şi alcool izopropilic — acid formic — apă. Compuşii pot fi identificaţi la lampa de ultraviolete sau cu reactivii de culoare.

Farmacopeele moderne, care oficializează hidrazida acidului izonicotinic, folosesc pentru controlul calităţii fie procedeul iodometric, fie procedeul bromatometric indirect sau direct cu etoxicrisoidină ca indicator de absorbţie. Pentru comprimate, însă, farmacopeele folosesc în prealabil o extracţie şi apoi dozează produsul extras prin aceeaşi metodă aplicată la substanţă.

Pentru produsul romînesc comprimate HIN, autorii s-au oprit asupra titrării în mediu neapos, stabilind condiţii de dozare direct din comprimate. În acest scop a fost folosit ca mediu de titrare anhidridă acetică, ca soluţie titrată acid percloric în dioxan, iar ca indicator cristal violet soluţie 0,1% în anhidridă acetică.

Punctul final al titrării (colorarea în galben) a fost verificat potenţiometric.

În condiţiile stabilite excipienţii folosiţi la tabletare nu îngreuiază titrarea, rezultatele obţinute fiind reproductibile.

Partea experimentală. Reactivii necesari sînt: acid percloric soluţie 0,1 *n* în dioxan; cristal violet soluţie 0,1% în anhidridă acetică şi anhidridă acetică.

Tehnica de lucru. Se stabileşte greutatea medie a unui comprimat. Se cîntăresc exact 0,20 g pulbere de comprimate, se adaugă 25 ml anhidridă acetică într-un flacon de titrare de 200 ml şi se menţin timp de 15 min pe baia de apă în fierbere. După răcire se titrează cu acid percloric 0,1 *n* în prezenţa indicatorului de la violet la galben.

Titrarea trebuie efectuată încet, sub agitare constantă, iar spre sfîrşitul titrării timpul de reacţie trebuie prelungit.

În prealabil se face o probă-martor în aceleaşi condiţii cu aceiaşi reactivi.

1 ml soluţie acid percloric 0,1 *n* corespunde la 0,01372 g HIN.

Comprimatele trebuie să conţină minimum 0,046 g/comprimat.

Concluzii. S-au stabilit condiţiile unei titrări în mediu neapos pentru HIN direct din comprimate, fără o prealabilă extracţie.

Metoda este rapidă, cu rezultate reproductibile, iar eroarea obţinută se încadrează în limitele de erori admise pentru comprimate.

În urma experimentărilor, procedeul a fost aplicat, obţinîndu-se rezultate precise şi pentru hidrazida acidului izonicotinic substanţă ca atare, ceea ce îndreptăţeşte ca el să fie propus atît pentru comprimate cît şi pentru substanţă.

Institutul pentru controlul de stat al medicamentelor şi cercetări farmaceutice

A. Pavel: **Asupra structurii ecuației criteriale generalizate a proceselor de schimb de căldură în strat fluidizat**

Pornind de la premisa că între stratul fluidizat cu fază solidă și lichidele fluide există o analogie perfectă din toate punctele de vedere, într-o lucrare anterioară a fost obținută următoarea ecuație criterială a proceselor de schimb de căldură în strat fluidizat:

$$\mathrm{Nu} = f_1 (\mathrm{Re.\ Pr.\ } L), \qquad (1)$$

în care:

— criteriul determinant Re consideră influența condițiilor hidrodinamice de curgere în jurul particulelor solide de purtător de căldură;

— criteriul determinant Pr consideră influența proprietăților fizice ale agentului de fluidizare;

— mărimea determinantă L reprezintă raportul dintre dimensiunea particulelor și înălțimea stratului fix (înălțimea stratului înainte de începerea fluidizării); această mărime variază de la caz la caz și influențează asupra modului de desfășurare a procesului de schimb de căldură în strat fluidizat.

După cum se vede, ecuația obținută (1) redă fenomenele de schimb de căldură în strat fluidizat fără a ține seamă de trecerea stratului fix în starea de fluidizare; deci, această ecuație poate fi considerată criterială numai pentru fenomenele de schimb de căldură care au loc în straturi fluidizate cu fază solidă de greutăți specifice identice sau foarte apropiate.

Pentru a obține ecuația criterială cea mai generalizată a fenomenelor de schimb de căldură în strat fluidizat va trebui să se introducă un nou criteriu de similitudine determinant, care să caracterizeze trecerea stratului fix în starea de fluidizare. Acest nou criteriu de similitudine se denumește indice de fluidizare și se exprimă prin raportul dintre viteza agentului de fluidizare la un moment dat și viteza critică de fluidizare (viteza agentului în momentul începerii fluidizării).

Indicele de fluidizare — notat W — caracterizează nu numai trecerea stratului fix în starea de fluidizare, ci și similitudinea a două sau mai multe sisteme din punctul de vedere al intensității fluidizării. Prin introducerea criteriului de similitudine W ecuația (1) capătă următoarea formă:

$$\mathrm{Nu} + f_2 (\mathrm{Re.\ Pr.\ } L.W). \qquad (2)$$

Ecuația (2) reprezintă ecuația criterială generalizată a fenomenelor de schimb de căldură în strat fluidizat.

Dacă drept agent de fluidizare se folosește aerul, atunci valoarea criteriului Pr se poate considera constantă și se exclude din ecuația criterială. În acest caz, ecuația criterială capătă următoarea formă:

$$\mathrm{Nu} = f_2' (\mathrm{Re.\ } L.W). \qquad (3)$$

Dependența empirică de calcul dintre criteriile de similitudine urmează să fie găsită pe cale experimentală. Pentru aceasta se propune ca în cazul fluidizării cu agent gazos formula empirică să fie căutată sub una dintre următoarele două forme:

— pentru particulele de purtător de căldură solidă cu greutăți specifice identice sau foarte apropiate:

$$\mathrm{Nu} = a_1 \mathrm{Re}^{b_1} \cdot L^{c_1}; \qquad (4)$$

— pentru orice particule de purtător de căldură solid (forma cea mai generalizată):

$$\mathrm{Nu} = a_2 \mathrm{Re}^{b_2} \cdot L^{c_2} \cdot W^{d_2} \qquad (5)$$

în care a_1, a_2, b_1, b_2, c_1, c_2, d_2 sînt constante care urmează să fie stabilite experimental.

R. Vasiliev și El. Șișman: **Dozarea în mediu neapos a clorhidratului de 1-piperidino-2-metil-3-(4'-tolil)-propanonă-3 din produsul « Mydocalm » drajeuri**

Clorhidratul de 1-piperidino-2-metil-3-(4'-tolil)-propanonă-3, cunoscut sub denumirea de « Mydocalm » (Gedeon-Richter), a fost introdus în tratamentul afecțiunilor care determină o creștere a tonicității musculare striate în scleroza în plăci, în tulburările extrapiramidale ale parkinsonismului, postencefalitice.

Tabela 1

Nr. crt.	Cantitatea găsită, mg/drajeu	Eroarea față de M	Observații
1	50,1	+0,02	
2	50,6	+0,07	$M = 49{,}9$
3	49,4	−0,05	$S_M = \pm 0{,}02$
4	48,8	−0,11	$S = \pm 0{,}07$
5	49,3	−0,06	$\alpha = 0{,}95$
6	50,5	+0,06	
7	49,6	−0,03	$t_\alpha = 2{,}20$
8	49,5	−0,04	$A = 49{,}9 \pm 0{,}05$
9	50,1	+0,02	
10	50,5	+0,06	
11	50,7	+0,08	
12	50,7	+0,08	

În literatura de specialitate sînt descrise proprietățile fizice și chimice ale substanței, precum și diferite procedee de dozare. După cum este cunoscut, metodele oficializate prevăd titrarea acidului clorhidric din moleculă (Prüfung von Mydocalm G. Richter), în timp ce metodele în mediu neapos permit dozarea componentei bazice. Dintre acestea din urmă se cunosc mai multe variante, care folosesc ca reactiv de titrare acidul percloric, iar ca mediu de titrare, amestec de acid acetic cu anhidridă acetică, cu sau fără adaos de alți solvenți (I. Ghyenes, Mag. Kém. Foly, **64**, nr. 1, 1958, 10—16. Idem, **66**, nr. 2, 1960, 55—61). De asemenea sînt descrise procedee bazate pe extracția bazei din mediu alcalin, folosind ca solvent fie cloroformul și titrînd apoi cu acid *p*-toluensulfonic, fie folosind ca solvent benzenul, iar ca reactiv de titrare acidul percloric (I. Ghyenes). Titrarea bazei se poate face cu acid percloric în dioxan și alături de cantități echimoleculare de acid *p*-toluensulfonic sau acid etansulfonic, folosind ca indicator cristalul violet (I. Ghyenes, A. Laszlo, Mag. Kém. **67**, nr. 4, 1961, 166—168).

Cercetările autorilor au permis stabilirea unui procedeu avantajos de titrare directă în mediu neapos a componentei bazice din produsul « Mydocalm » drajeuri (0,05 g/drajeu).

Principiul metodei. Clorhidratul de 1-piperidino-2-metil-3-(4'-tolil)-propanonă-3 poate fi dozat în mediu cloroformic cu o soluție de acid percloric în dioxan, după ce se tratează în prealabil cu o soluție de acetat de mercur în acid acetic. Ca indicator se folosește o soluție de galben metanil, care virează de la galben la violet.

Partea experimentală. Reactivii necesari sînt: soluție de acid percloric 0,10 *n* în dioxan, cu normalitatea stabilită pe urotropină; soluție indicator galben metanil 0,10% în alcool metilic; cloroform; soluție de acetat de mercur 6% în acid acetic glacial.

Se cîntărește la balanța analitică o cantitate de drajeuri fin pulverizate echivalentă cu aproximativ 0,30 g de clorhidrat de 1-piperidino-2-metil-3-(4'-tolil)-propanonă-3, se aduc într-un flacon

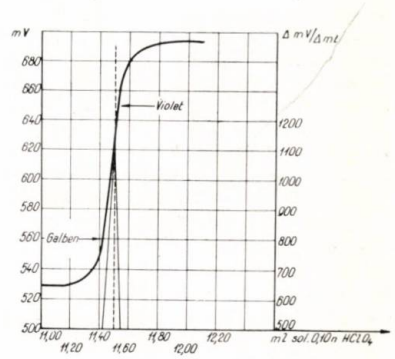


Fig. 1. Titrarea clorhidratului de 1-piperidino-2-metil-3-(4'-tolil)-propanonă-3 cu control potențiometric.

de titrare, se agită bine cu 30 ml cloroform, se adaugă 5 ml soluție de acetat de mercur, 4—5 picături de indicator galben metanil și se titrează cu soluție 0,10 *n* de acid percloric în dioxan, pînă la virajul indicatorului de la galben la violet.

1 ml soluție 0,10 *n* de acid percloric în dioxan corespunde la 0,002818 g clorhidrat de 1-piperidino-2-metil-3-(4'-

tolil)-propanonă-3. Rezultatele obținute la dozarea produsului Mydocalm drajeuri sînt înscrise în tabela 1.

Pentru verificarea exactității metodei stabilite și a preciziei rezultatelor obținute, autorii au folosit tehnica de control potențiometric cu o concomitentă urmărire vizuală a virajului indicatorului. Lucrările au fost efectuate cu un potențiometru electronic la electrozi de platină și calomel. Rezultatele obținute sînt reprezentate în figura 1.

Aprecierea metodei rezultă din coincidența dintre incrimentul maxim al diferențialei curbei potențiometrice și virajul indicatorului. Metoda stabilită permite dozarea directă a substanței în Mydocalm drajeuri, fără o prealabilă separare.

Cercetările autorilor au arătat că în condițiile de lucru stabilite de aceștia excipienții și colorantul drajeurilor nu interferează determinarea. Tehnica stabilită este exactă, rapidă și simplă.

Institutul pentru controlul de stat al medicamentelor și cercetări farmaceutice

Al. Sauciuc: **Procedeu pentru prepararea gluconatului de magneziu**

Pentru asigurarea producției de Solvocilin (formă injectabilă a pirolidinometiltetraciclinei) cu gluconat de magneziu s-a căutat o metodă simplă de preparare care să nu necesite cheltuieli de investiții.

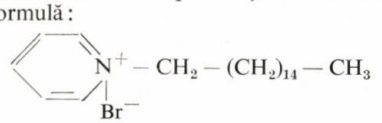
S-a stabilit un procedeu simplu, care constă în dislocuirea amoniului din gluconatul de amoniu cu magneziu. Pentru aceasta se supun fierberii în 3 l apă, sub barbotare de aer, 100 g oxid de magneziu și 250 g gluconat de amoniu. După ce degajarea amoniacului a încetat (circa 2 ore) se filtrează. În cazul că soluția este brună (datorită impurităților din gluconatul de amoniu), soluția se decolorează cu cărbune activ. Filtratul limpede și incolor este concentrat la vid pînă la 750 ml și este introdus în jet fin sub agitare în 2 l metanol și se mai agită 3—4 ore. Produsul cristalizat, filtrat, uscat la vid la 75—80°C mai conține circa 2 moli de apă, care nu se pierd nici la 100—105°C.

Randamentul este de 80—90%. Produsul obținut corespunde normelor impuse produselor injectabile, precum și producției de Solvocilin, cu condiția asigurării lucrului la ultimele operații în încăpere sterilă și cu aer condiționat (fără praf).

Fabrica de antibiotice-Iași

I. Ionescu, St. Enache și T. Constantinescu: **Contribuții la studiul dozării produsului « Cetazol »**

Preparatul « Cetazol » este un produs tensioactiv din clasa agenților activi de suprafață cationici cu amoniu cuaternar. Din punct de vedere chimic, este bromura de *N*-cetil-piridină, cu următoarea formulă:



Cetazolul este utilizat în funcție de proprietățile sale tensioactive de suprafață, căpătînd importanță și în domeniul farmaceutic prin activitatea sa bacteriostatică și bactericidă[1,3].

Structura chimică oferă produsului proprietăți specifice derivaților de amoniu cuaternari[2].

Pentru determinarea cantitativă, literatura de specialitate indică metode caracteristice volumetrice și gravimetrice pentru întreaga clasă a agenților tensioactivi de suprafață cationici[3]. Pentru produsul « Cetazol », literatura de specialitate indică o metodă volumetrică bazată pe titrarea cu o soluție de bicromat de potasiu în exces și retitrarea excesului de reactiv[4].

În urma cercetărilor efectuate, autorii au pus la punct o metodă de determinare cantitativă în mediu neapos pentru Cetazol.

Principiul metodei. Metoda se bazează pe titrarea bazicității acetatului de *N*-cetil-piridină, rezultat prin blocarea bromului din bromura de *N*-cetil-piridină (Cetazol), în mediu neapos (cu o soluție 0,1 *n* $HClO_4$ în dioxan). Drept solvent a fost folosit un amestec de cloroform și benzen, iar ca indicator galben de metanil. Virajul indicatorului este de la galben la vișiniu, fiind verificat potențiometric.

Modul de lucru. Se cîntărește la balanța analitică aproximativ 0,30 g din produsul în prealabil uscat la vid, la o temperatură de 40—50°C pînă la greutatea constantă. Cantitatea cîntărită se dizolvă într-un amestec preparat din 2 ml cloroform și 30 ml benzen, iar după dizolvare se adaugă 3 ml soluție acetică de acetat mercuric 6% și se titrează cu $HClO_4$ 0,1 *n* în dioxan pînă la vișiniu (indicator galben de metanil).

1 ml $HClO_4$ 0,1 *n* corespunde la 0,03845 g bromură de *N*-cetil-piridină.

Au fost efectuate 15 determinări. În urma calculului statistic, rezultatele obținute sînt cuprinse între limitele 94,98 $\pm$ 0,025%.

Discuții. Experimentările au fost efectuate pe produse din import (R.P.U.).

Într-o lucrare efectuată la I.C.S.M.C.F.[5], în cursul anului 1962, a fost studiată o serie de factori necesari calității produsului « Cetazol ». Din acest studiu a reieșit că uscarea la etuva de vid, la temperatura de 40—50°C, permite obținerea unui produs stabil. De asemenea a fost experimentată o serie de metode gravimetrice și volumetrice indicate de literatura de specialitate, ale căror rezultate sînt trecute în lucrarea amintită. În urma acestor experimentări a reieșit că metoda propusă de autori în lucrarea de față prezintă avantajul de a fi specifică, rapidă și precisă.

Institutul pentru controlul de stat al medicamentelor și cercetări farmaceutice

Bibliografie

1. Ciorănescu, E. Medicamente de sinteză, Editura tehnică, București, 1957, p. 676—689.
2. Angelescu, E. Curs de chimie organică, partea I, p. 532, 536.
3. Anastasiu, Șt. și Jelescu, E. Detergenți și alți agenți activi de suprafață, Editura tehnică, București, 1959.
4. *** Annales pharmaceutiques françaises, 1951, p. 680.
5. Ionescu-Solomon, I., Enache, St. și Constantinescu, T. Contribuții la studiul condițiilor de calitate pentru produsul « Cetazol » — lucrare efectuată la I.C.S.M.C.F., 1962.

Protecția muncii

DECONTAMINAREA SUPRAFEȚELOR ȘI OBIECTELOR CONTAMINATE CU SUBSTANȚE RADIOACTIVE

I. Considerații asupra mecanismelor de contaminare și decontaminare

D. Șerban, T. Vlad și C. Licareț

Prezența de substanțe radioactive pe o suprafață sau pe un obiect oarecare, ca urmare a lucrului incorect cu aceste substanțe sau a unui accident etc., fixate prin procese mecanice, fizice și chimice, constituie contaminarea radioactivă. Ansamblul de operații prin care se elimină o astfel de contaminare este decontaminarea.

Experimental s-a stabilit că substanțele radioactive se pot fixa pe suprafața obiectului pe care îl contaminează, prin trei mecanisme:

a) *fixare mecanică* (substanța este reținută în crăpăturile, porii sau spațiile create prin denivelările suprafeței);

b) *fixare fizică* (adsorbție, ca urmare a structurii polare a substanței contaminate și a forțelor de valență parțiale de la nivelul suprafeței obiectului contaminat sau a forțelor interfaciale dintre suprafața obiectului și suprafața substanței contaminate);

c) *fixare chimică* (chemosorbție sau schimb ionic).

Adsorbția unei substanțe radioactive pe suprafața unui obiect se datorește atît acțiunii unor forțe de atracție slabe, de natura forțelor van der Waals ce au loc între moleculele contaminantului, pe de o parte, și a suprafeței contaminate, pe de altă parte (forțe interfaciale), cît și faptului că orice suprafață solidă, din cauza caracterului relativ chimic activ al stratului său superficial, are proprietatea de a adsorbi, mai mult sau mai puțin, molecule, atomi sau ioni din stratul superficial al substanței cu care vine în contact. Această proprietate se explică prin faptul că atomii superficiali ai suprafeței respective, pentru care forțele de valențe nu sînt încă complet echilibrate, fac ca la nivelul acestui strat superficial să se formeze un cîmp de forțe de atracție. Neutralizarea acestor forțe se realizează prin atracția moleculelor, atomilor sau ionilor substanței contaminate de către stratul superficial (fixarea particulelor contaminate).

Starea diferențială, de activitate chimică, la atomii superficiali ai suprafeței solide se poate datora atît structurii chimice a suprafeței respective, cît și faptului că suprafața nu este perfect netedă, ci are numeroase denivelări, de dimensiuni microscopice sau ultramicroscopice. Gradul saturării forțelor de valență, la atomii situați în diferite zone ale suprafeței, este astfel diferit, ceea ce determină ca acțiunea lor asupra atomilor sau moleculelor substanței contaminante să varieze foarte mult. Acolo unde atomii suprafeței contaminate sînt suficient de activi pentru a înlesni o reacție chimică cu substanța contaminantă, intensitatea reacției chimice depinde numai de natura și proprietățile fizico-chimice ale substanței contaminante. În acest caz este vorba de o fixare chimică specifică a contaminantului.

Chiar și în cazul cînd substanța contaminantă nu formează combinații chimice stabile cu atomii suprafeței obiectului contaminat, totuși, ca urmare a atracțiilor exercitate de aceste regiuni, chimic active, ale suprafeței, moleculele contaminantului sînt deformate într-un grad mai mare sau mai mic, modificîndu-le astfel întrucîtva proprietățile lor chimice.

Acțiunea de atracție mutuală a moleculelor dintr-o substanță lichidă sau solidă face ca, pe de o parte, să fie contrabalansată presiunea sa internă, generată prin mișcarea continuă a moleculelor, iar pe de altă parte să apară energie liberă superficială la suprafața substanței respective.

Energia liberă superficială a unui sistem dat pe unitatea de suprafață este tensiunea superficială și este caracteristică pentru fiecare substanță în parte.

Atracția dintre molecule are loc și în cazul moleculelor din două faze diferite. Aceasta duce de asemenea la crearea unor cîmpuri asimetrice ale forțelor de atracție interfaciale, adică la o tensiune interfacială. Energia liberă interfacială apare, în acest caz, datorită inegalității forțelor de atracție a moleculelor din cele două faze în contact asupra moleculelor suprafeței de separare (interfeței).

În cazul că forțele de atracție dintre moleculele fazelor depășesc valoarea forțelor de atracție, care acționează între moleculele fiecărei faze în parte, cele două faze sînt miscibile și nu vor mai fi separate printr-o interfață. O asemenea situație, ca și cazul solubilizării substanței contaminante, facilitează eliminarea contaminării.

Cînd are loc o contaminare cu o substanță lichidă nepolară, între lichid și suprafața contaminată au loc legături slabe de natura forțelor van der Waals, care se formează pe baza energiei libere interfaciale. Acest lucru explică de ce este bine ca imediat după contaminare orice suprafață sau obiect contaminat să fie umectat cu un lichid nepolar, pentru a nu permite evoluarea proceselor de adsorbție sau a reacțiilor chimice dintre contaminant și suprafață. În acest mod, decontaminarea se va face mai rapid și într-un procent mai ridicat.

În cazul contaminării cu o soluție radioactivă polară, pe suprafața obiectului, o dată cu moleculele neutre adsorbite, se adsorb de asemenea și ioni conținuți în această soluție. În acest caz, de exemplu, dintr-o soluție conținînd ioni metalici aceștia sînt adsorbiți preferențial în cazul că suprafața contaminată este dintr-un material cu încărcare negativă (țesături de bumbac, lînă etc.).

În acest caz se produce adsorbția polară însoțită, de obicei, și de fenomene de schimb ionic între suprafață și substanța din soluție. Adsorbția este însemnată și în cazul cînd suprafața contaminată are în stratul superficial centri de valențe

parţiale. De exemplu, ţesăturile din lînă, în constituţia cărora intră substanţe de natură proteică care au grupe —CO, =NH, care constituie pentru moleculele proteice centri de valenţă parţială, leagă, prin adsorbţie, o substanţă contaminantă mai puternic decît ţesăturile de bumbac în care predomină substanţele celulozice, lipsite de asemenea centri de valenţe parţiale.

O comportare deosebită se constată în cazul contaminării unei suprafeţe de sticlă cu o substanţă radioactivă conţinînd ioni metalici radioactivi, deoarece între ionii metalici ai soluţiei şi atomii de Na sau K de la suprafaţa sticlei are loc un schimb ionic.

Cînd contaminarea are loc în condiţii de temperatură ridicată a suprafeţei sau substanţei contaminante ori a ambelor simultan, în procesele de reacţie chimică şi procesele de schimb chimic pot lua parte nu numai ioni şi atomi superficiali, ci şi ionii din straturile mai profunde. În acest caz, contaminantul este puternic fixat de suprafaţă, şi pentru decontaminare este nevoie de reactivi energici care să distrugă legăturile chimice create.

O contaminare radioactivă este, deci, influenţată atît de natura şi proprietăţile substanţei contaminante cît şi de cele ale suprafeţei contaminate.

Astfel, suprafeţele pe bază de substanţe organice polimerizate sau policondensate, care au în stratul superficial grupe funcţionale — COOH, — SO_3H, — SO_4H, — NH_2, = NH, ≡ N etc., prezintă un potenţial ridicat de schimb chimic, înlesnind astfel procesul de fixare a contaminantului pe cale chimică.

Adsorbţia chimică este de asemenea ridicată în cazul suprafeţelor metalice de aluminiu, fier, oţel, cupru, plumb, cînd sînt contaminate cu substanţe conţinînd ^{131}J. Pe suprafeţele respective se formează produşi chimici insolubili şi aderenţi, favorizînd contaminarea. În cazul suprafeţelor foarte netede de oţel inoxidabil sau de fier galvanizat, însă, contaminarea cu ^{131}J este redusă.

Pentru suprafeţele poroase temperatura ridicată a substanţei contaminante lichide sporeşte fixarea acesteia pe suprafaţă atît pe cale chimică (reacţia chimică mai energică) cît şi pe cale mecanică (soluţia difuzează uşor în microporii suprafeţei).

În cazul unei contaminări cu particule de praf, fixarea contaminantului are loc mai lent şi cu legături mai slabe decît a soluţiilor. Aceasta se explică, pe lîngă faptul că o substanţă solidă reacţionează chimic mult mai slab decît o soluţie, şi prin aceea că, în cele mai multe cazuri, atît suprafeţele solide cît şi particulele de praf contaminante au o slabă încărcare cu sarcini negative. Aceasta înseamnă că particulele sînt respinse de suprafaţă, ca urmare a forţelor electrostatice de acelaşi semn ale celor două faze în contact. Valorile potenţialelor negative, însă, nu sînt suficient de ridicate, astfel încît să depăşească prin respingerile electrostatice forţele interfaciale dintre suprafaţă şi particulă, permiţînd totuşi aderarea particulei la suprafaţa respectivă.

În timp, fixarea izotopilor radioactivi prin cele trei căi arătate se desăvîrşeşte din ce în ce mai bine, astfel încît decontaminarea este mai dificilă după un timp mai îndelungat. Se recomandă deci a decontamina un obiect sau o suprafaţă contaminată radioactiv în timpul cel mai scurt de la data contaminării. Eliminarea unei contaminări poate avea loc cînd suprafaţa este tratată cu un mediu de spălare, prin solubilizarea fizică sau chimică a substanţei contaminante de către mediul de curăţare sau prin înglobarea contaminantului în acest mediu, în cazul că cele două faze sînt miscibile, sau prin antrenarea contaminantului de către mediul de curăţare, prin adsorbţia substanţei contaminante la suprafaţa acestui mediu. Rezultă că cu cît mediul de curăţare are o putere de adsorbţie sau de solubilizare mai mare, cu atît şi antrenarea contaminantului, deci decontaminarea, va fi mai bună. S-a arătat anterior că divizarea mediului de curăţare contribuie la ridicarea posibilităţilor decontaminante ale acestui mediu. Întrucît divizarea are loc printr-o acţiune mecanică, înseamnă că acţiunea mecanică contribuie favorabil în procesul decontaminării.

Decontaminarea este favorizată şi de faptul că în mediul apos, şi îndeosebi în prezenţa unor electroliţi simpli sau coloidali, cresc potenţialele electrostatice (de cele mai multe ori negative) dintre particulele contaminante şi suprafaţă, ridicînd astfel valoarea forţelor de respingere electrostatică şi înlesnind în acest mod antrenarea uşoară a particulelor contaminante de pe suprafaţă.

Acţiunea soluţiilor de detergenţi

Soluţiile diluate ale reactivilor chimici pot solubiliza majoritatea substanţelor contaminante. Ele au însă neajunsul că atacă şi suprafaţa contaminată (metalică, emailată etc), corodînd-o şi făcînd-o astfel, de cele mai multe ori, inutilizabilă.

Medii de spălare corespunzătoare, capabile să asigure o bună antrenare a contaminantului fără a ataca suprafaţa contaminată, sînt soluţiile agenţilor activi de suprafaţă.

În soluţii apoase, detergenţii au o putere de înmuiere şi pătrundere mult mai mare decît apa, avînd astfel o putere de curăţare superioară acesteia. Un detergent bun se caracterizează de asemenea şi prin puterea de emulsionare sau dispersare mare şi menţinerea acestor stări un timp cît mai lung, pentru a împiedica redepunerea contaminantului pe suprafaţa curăţată.

Structura chimică a acestor substanţe chimice este amfipatică (asimetrică). Cele două părţi componente ale lor prezintă proprietăţi diferite. Partea nepolară a moleculei, care este de natură hidrocarbonată, este insolubilă în apă sau lichide puternic polare (hidrofobă) şi uşor solubilă în ulei şi lichide nepolare (liofilă). Cealaltă parte, partea polară a moleculei, este, din contră, hidrofilă şi liofobă. Ea se înconjoară, la dizolvarea detergentului, cu particule de apă sau lichid polar, adică se solvatează.

Aceşti agenţi activi de suprafaţă au proprietatea de a se acumula orientativ la suprafaţa soluţiei în care sînt dizolvaţi, modificînd astfel proprietăţile superficiale ale acestora. Acţiunea specifică a unui detergent depinde de concentraţia sa şi este maximă la saturaţie.

Variaţia conţinutului stratului superficial, în compusul activ de suprafaţă dintr-o soluţie, în comparaţie cu conţinutul în straturile inferioare se numeşte adsorbţie. Stratul de adsorbţie, format la suprafaţa soluţiei, este acela care determină caracterul muiant, spumant, emulsionant, detergent etc. al agentului activ de suprafaţă respectiv.

Proprietăţile agenţilor activi de suprafaţă depind atît de natura grupelor hidrofobe şi hidrofile, cît şi de poziţia acestor grupe în moleculă.

Agenţii activi de suprafaţă, ale căror grupe hidrofile au caracter acid, agenţii anionici (—COOH, — SO_4H, — SO_3H), prezintă calităţi de spălare mult superioare acelora cu grupe hidrofile bazice, agenţii cationici (— NH_2, =NH, ≡N). Cei din urmă prezintă doar bune calităţi muiante, emulgante, spumante etc. şi nu prezintă interes în cazul de faţă.

Proprietăţile detergenţilor anionici variază astfel:

a) Calităţile de spălare cresc cînd grupa hidrofilă este situată în moleculă mai aproape de capătul radicalului hidrofob. Deplasarea acestei grupe spre centrul radicalului conferă detergentului respectiv proprietăţi de udare bune, scăzîndu-i-le pe cele de spălare.

b) Puterea de spălare şi stabilitatea spumei sînt optime pentru lanţuri alchilice ale radicalului hidrocarbonat avînd n egal cu 12—18. Dacă radicalul hidrofob este ramificat, proprietăţile de spălare ale detergentului scad, iar cele de udare cresc. Prezenţa nucleelor aromatice în radicalul hidrocarbonat măreşte hidrofobia acestuia.

În cazul decontaminării cu detergenţi, antrenarea contaminantului se explică prin formarea între acesta şi soluţia de detergent a compuşilor de adsorbţie.

Mai întîi, soluţia udă suprafaţa contaminată, pătrunzînd în toate crăpăturile şi capilarele sale. Substanţa contaminantă insolubilă este trecută în soluţie, cea lichidă prin emulsionare sau uneori prin dizolvare micelară, iar cea solidă sub formă de dispersie, datorită rolului de emulgator sau peptizator al soluţiei de detergent. Un bun detergent se caracterizează deci şi prin proprietatea de a menţine cît mai mult starea de emulsie sau suspensie, astfel ca să nu se redepună contaminantul pe suprafaţa tratată.

În cazul că contaminantul este un lichid nemiscibil cu solventul soluţiei detergente, moleculele detergentului se orientează cu grupa hidrofilă spre solvent şi cu cea hidrofobă spre lichidul contaminant nemiscibil. În acest caz, lichidul contaminant îşi modifică tensiunea superficială, avînd tendinţa de a-şi mări suprafaţa, de a forma la agitare picături foarte mici înconjurate de un strat de molecule ale detergentului. Lichidul contaminant se împrăştie în masa mediului de spălare ca emulsie şi este antrenat o dată cu acest mediu de pe suprafaţa contaminată.

Cînd mediul de spălare cu detergent vine în contact cu particule solide de contaminant, soluția de decontaminare se intercalează, grație tensiunii sale superficiale mici, între particulele solide. Moleculele detergentului se fixează pe fiecare particulă solidă, de asemenea, cu grupa polară spre mediul de spălare. Se formează astfel un nor de grupe polare, în jurul particulei, puternic hidratate. Particula solidă devine în acest mod solubilă în solventul soluției decontaminante. Fenomenul poartă numele de peptizare. La decontaminarea unei suprafețe cu o soluție detergentă, moleculele sau ionii de detergent se fixează pe suprafață, deplasînd impuritățile de contaminant și luîndu-le locul. Contaminantul, sub formă solidă sau lichidă, se integrează astfel în masa mediului de spălare, ca urmare a fenomenelor de peptizare sau emulsionare relatate.

Acțiunea amestecurilor de detergenți

Practica a dovedit că, în funcție de natura componenților și concentrațiilor lor, folosind pentru curățare un amestec de detergenți sau detergenți și adaosuri se poate obține o creștere sau o scădere a proprietăților active de suprafață ale unei soluții conținînd amestecul, față de cele ale componenților. Astfel de amestecuri se numesc amestecuri sinergetice.

Se cunosc amestecuri sinergetice multiple, rezultate din: detergent și detergent, detergent și adaos mineral, detergent și adaos organic. Dintre adaosurile minerale, cele utilizate frecvent sînt: electroliții (neutri — cloruri și sulfați ai metalelor alcaline, KCl, NaCl, K_2SO_4, Na_2SO_4, alcalini-carbonați, carbonați acizi, silicați și fosfați ai metalelor alcaline, Na_2CO_3, $NaHCO_3$, Na_2SiO_3, Na_2HPO_3, Na_3PO_4), fosfați policondensați [hexametafosfat de sodiu $(NaPO_3)_6$], tetrapolifosfat de sodiu $(Na_6P_4O_{13})$, tripolifosfat de sodiu $(Na_5P_3O_{10})$, pirofosfat de sodiu $(Na_4P_2O_7)$. Adaosurile organice sînt fie adaosuri coloidale: carboximetilceluloza (CMC), fie agenți complexanți: etilendiaminotetraacetat de sodiu (EDTA, Versen) $C_2H_4N_2(CH_2COONa)_4$, acid citric $C_3H_4(OH)(COOH)_3$, citrat de sodiu $C_3H_4(OH)(COONa)_3.5H_2O$, citrat de amoniu $C_3H_4(OH)(COONH_4)_2(COOH)$, acid oxalic $C_2O_4H_2$ etc.

Adaosurile minerale, pe lîngă modificarea proporției, parte molecular-dispersă și parte coloid-dispersă, a amestecului detergent al soluției favorizează atît un schimb ionic, cît și mărirea potențialelor electrostatice dintre contaminant și suprafață, înlesnind astfel mult antrenarea contaminantului.

Adaosurile organice coloidale, de tipul CMC, se depun ca o peliculă la suprafața particulelor de contaminant, cu carboxilii spre exterior, mărind mult potențialul electrostatic al particulei contaminante (fig. 1). În acest mod, redepunerea murdăriei este evitată.

Fosfații condensați au proprietatea de a menține în soluție ionii metalelor alcalino-pămîntoase și ale metalelor grele. Forțele de fixare a acestor cationi de către fosfații policondensați sînt așa de puternice, încît îi pot scoate chiar și din combinațiile lor insolubile, trecîndu-i în soluție într-o formă solubilă.

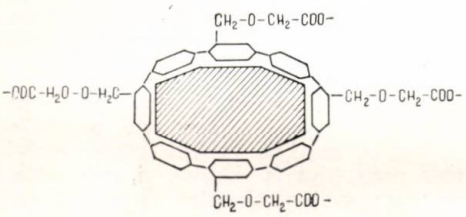
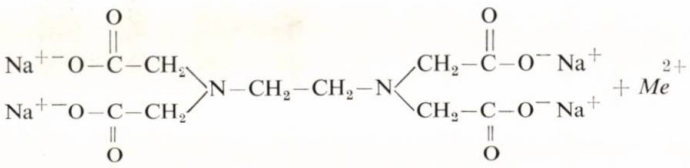
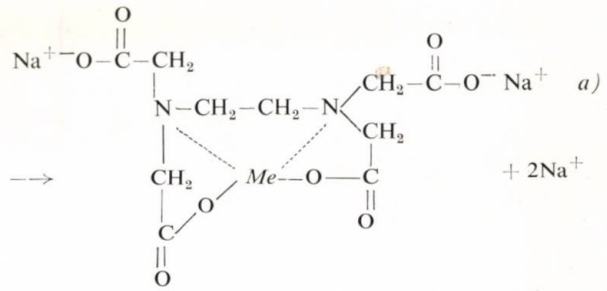


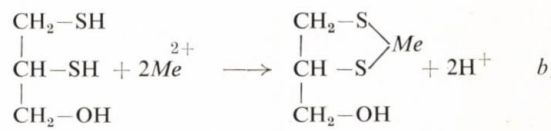
Fig. 1.

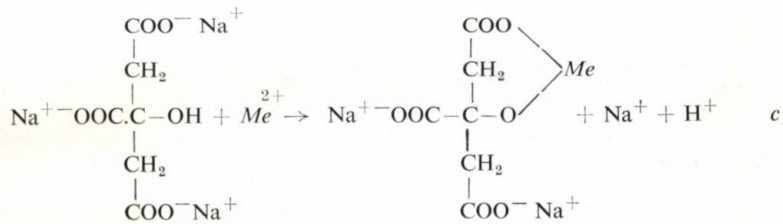
Mecanismul prin care acționează acești fosfați policondensați se pare că este mai complex decît cel al formării de combinații complexe solubile, cum se credea pînă acum.

Adaosurile organice de agenți complexanți au proprietatea de a complexa ionii metalelor alcalino-pămîntoase și ai metalelor grele. Acțiunea lor se explică prin formarea combinațiilor complexe solubile. Asemenea exemple le avem în cazul reacțiilor dintre EDTA, citratul de sodiu, dimercaptopropanolul și ionii metalici alcalino-pămîntoși:









Varietatea proceselor care au loc în cazul contaminărilor și decontaminărilor radioactive face neaplicabilă o metodă unică de decontaminare. În practică se utilizează procedee diferite de decontaminare, în funcție de natura contaminantului și a suprafeței contaminate.

Bibliografie

1. Anastasiu, S. și Jelescu, E. Detergenți și alți agenți activi de suprafață. Editura tehnică, București. 1959, p. 11—157.
2. Chireev, V. Curs de chimie fizică, traducere din limba rusă. Editura tehnică, București, 1954, p. 355—368.
3. Rojewsky, B. Wissenschaftliche Grundlagen des Strahlenschutzes, Verlag G. Braun, Karlsruhe, 1957, p. 289.
4. Talboys, A. și Spart, E. An evaluation of laundering agents and techniques used in the decontamination of cotton clothing, London, 1954.
5. Tompkins, P., Bizzel, C. și Watson, C. În: Nucleonics, 7, nr. 2, febr. 1950, p. 42—54.
6. Tompkins, P. Radiation Hygiene Handbook McGraw-Hill, Book Company New York, Toronto, London, 1959, p. 18—23.
7. *** Manual of practices for safe handling of radio-isotopes, International Atomic Energy Agency, 1958, p. 64—72.
8. Meservey, A. B. Procedures and practices for the decontamination of plant and equipment. În: Reactor Tehnology, 3, 1962, p. 189—210.
9. Mestré, E. La décontamination des surfaces. În: Energie Nucléaire, 3, nr. 5, 1961, p. 309.

Cronică

Valorificarea bioxidului de sulf

Între 28 şi 30 mai 1963, Comisia inginerilor şi tehnicienilor din Ministerul Industriei Petrolului şi Chimiei a organizat la Bucureşti un simpozion cu tema: *« Valorificarea bioxidului de sulf din gazele sărace şi îmbunătăţirea randamentelor de extracţie în metalurgia neferoasă»*.

Directivele Congresului al III-lea al C.C. al P.M.R. au trasat ca sarcină sectorului de metalurgie neferoasă, pentru anul 1965, faţă de anul 1959, creşterea producţiei la cupru de peste 4 ori, la plumb de peste 2 ori, iar la zinc de peste 2,4 ori. De asemenea, directivele Congresului prevăd dezvoltarea capacităţilor de producţie a uzinelor metalurgice pe bază de tehnologii moderne, astfel încît să se asigure o creştere a randamentelor de extracţie metalurgică de cel puţin 3% la cupru, de circa 5,5% la plumb şi de cel puţin 4,5% la zinc.

Participarea la această consfătuire a unui număr important de specialişti din uzine, a cadrelor de specialitate din minister, institute de cercetări şi proiectări a confirmat importanţa temei discutate şi a dat posibilitatea ca prin discuţiile purtate problemele să fie analizate cu competenţă, indicîndu-se deficienţele care mai există în uzine şi permiţînd, în consecinţă, stabilirea unor măsuri valoroase pentru remedierea lor.

Referatele prezentate au cuprins atît probleme teoretice şi de cercetare referitoare la tema simpozionului, cît şi expunerea situaţiei concrete din uzine.

Astfel, referatul privind recuperarea bioxidului de sulf din gazele sărace — ing. P. Potop — a expus detaliat preocupările din ultimii ani ale ICECHIM în acest domeniu, rezultatele obţinute cît şi recomandările pentru realizarea practică.

Deosebit de metodic a fost făcută prezentarea uzinelor de metalurgie neferoasă cu critica tehnologiilor aplicate, în referatul întocmit de ing. N. Sima.

Orientarea uzinelor pe linia îmbunătăţirii randamentelor de extracţie, măsurile luate în ultimul timp şi cele prevăzute pentru viitor au fost expuse de către delegaţii uzinelor, respectiv ing. D. Leaua, ing. W. Csutak, ing. H. Zultner, ing. E. Mohai şi ing. T. Moldovan.

Institutul de proiectări pentru metalurgia neferoasă a informat asupra documentaţiilor pentru noile uzine în curs de construcţie, care prin tehnologia aplicată la nivelul tehnicii moderne vor contribui, începînd cu anul care urmează, la o creştere a randamentelor de extracţie pentru principalele metale neferoase de bază.

Atît referatele cît şi discuţiile purtate pe marginea lor au permis concretizarea unor directive pe linie tehnologică, stabilirea unor măsuri organizatorice imediate, cît şi cîteva orientări în dezvoltarea viitoare a sectorului.

În mod deosebit au fost subliniate măsurile tehnice şi organizatorice care trebuie aplicate în uzinele existente, dintre care amintim:

— reducerea circulaţiei produselor intermediare între uzine;

— eliminarea din şarja de topire a excesului de fondante şi produse intermediare, în vederea reducerii la minimum a antrenărilor de metale în zgure;

— creşterea proporţiei de produse miniere în şarja de la topire;

— prelucrarea separată a prafurilor volatile captate, pe cuptor rotativ scurt;

— înlocuirea fazei de aglomerare în metalurgia zincului prin peletizarea concentratelor şi prăjirea peletelor obţinute.

Simpozionul s-a încheiat cu o vizită la şantierul unei noi uzine de metale neferoase în construcţie, unde s-a putut constata pe teren că noile unităţi vor fi dotate cu utilaje la nivelul tehnicii mondiale, că mecanizarea şi automatizarea se vor aplica şi în această ramură a industriei grele, iar condiţiile de muncă optime ce se creează justifică grija pe care statul o acordă lucrătorilor din această industrie.

Al V-lea Simpozion internaţional despre reactivitatea substanţelor solide

Simpozionul va fi organizat de către Societatea germană de chimie fizică din Republica Federală Germană şi secţia de chimie fizică a Uniunii Internaţionale de Chimie Pură şi Aplicată (IUPAC) şi va avea loc de la 2 la 8 august 1964 la München. Temele principale ale Simpozionului sînt: reacţia chimică între substanţe solide, procese de pornire, reducere, degradare, transformări de faze, separări, formarea normală şi anormală de cristale mixte, procese fotografice.

Din activitatea Institutului complex de cercetări pentru industria chimică din R. P. Bulgaria

Institutul complex de cercetări pentru industria chimică din R. P. Bulgaria (Sofia) este profilat pe cercetarea următoarelor probleme de bază:

— tehnologie chimică anorganică (îngrăşăminte cu azot şi cu fosfor, valorificarea complexă a unor minereuri indigene pentru obţinerea sărurilor de potasiu şi a aluminei, obţinerea germaniului din prafuri volatile de la termocentrale, obţinerea MgO din dolomit);

— tehnologie organică;

— polimeri înalţi (sinteză);

— produse fitofarmaceutice şi stimulatori de creştere (insecticide organofosforice, fungicide pe bază de ditiocarbamaţi, ierbicide pe bază de derivaţi ai acetonei şi ureice, regulatori de creştere pe bază de acizi naftenici şi aminoacizi);

— celuloză şi hîrtie.

Institutul este dotat de asemenea cu ateliere mecanico-electrice, serviciu de proiectări şi atelier de prototipuri. Efectivul actual al institutului cuprinde 270 de persoane, din care 120 de cercetători şi 150 personal auxiliar (tehnicieni, laboranţi şi personal administrativ).

În perspectivă, Institutul complex de cercetări pentru industria chimică din Sofia îşi va mări efectivul la circa 700 de oameni. Aceasta va fi posibil prin mutarea în noul local aflat în construcţie, care cuprinde o clădire centrală cu trei etaje, în care se vor amenaja laboratoarele de cercetare dotate cu utilaj la nivelul tehnicii moderne. De ambele părţi ale corpului central vor fi amplasate staţii-pilot.

În ceea ce priveşte organizarea în perspectivă a institutului, s-a hotărît gruparea problemelor de îngrăşăminte într-o secţie aparte, înfiinţarea unui laborator de control agrobiologic în cadrul secţiei de produse fitofarmaceutice şi organizarea unei secţii tehnico-economice, care va elabora studiile tehnico-economice pentru fiecare problemă de cercetare.

Pe lîngă institut va lua fiinţă o secţie de informare tehnico-ştiinţifică cu un efectiv de circa 12 persoane (un documentarist la 10 cercetători), care va executa în mod operativ documentarea în problemele de cercetare ale institutului.

Biblioteca tehnică a institutului primeşte cu regularitate ultimele noutăţi apărute în literatura de specialitate, precum şi un număr mare de reviste din ţările socialiste şi capitaliste.

Institutul complex de cercetări pentru industria chimică din Sofia colaborează în mod strîns cu uzinele chimice, în vederea introducerii în fabricaţie industrială a proceselor tehnologice elaborate în cadrul institutului.

Al III-lea Congres internaţional de cataliză

Congresul va fi organizat de Societatea olandeză de chimie şi se va ţine între 20 şi 25 iulie 1964 la Amsterdam.

DOCUMENTARE

Anorganică

Noi utilizări ale cenuşilor volatile

Cenuşile volatile obţinute în mod curent în termocentralele ce funcţionează pe bază de lignit sau huilă au devenit în decursul ultimilor ani dintr-un deşeu fără valoare o importantă materie primă. S-a constatat că cenuşile volatile din termocentrale, compuse din oxizi de siliciu, calciu, aluminiu, fier, magneziu etc., pot servi ca bază pentru fabricarea unei game largi de cimenturi şi betoane cu caracteristici superioare.

09—1—063

Noi utilizări ale azotatului de potasiu

S-a descoperit recent că azotatul de potasiu prezintă proprietăţi feroelectrice pronunţate, ceea ce permite ca acest compus ieftin şi uşor de preparat să poată fi folosit pentru confecţionarea elementelor electronice ale amplificatoarelor şi maşinilor de calcul. S-a constatat că azotatul de potasiu poate fi folosit cu succes şi în alte domenii ale electronicii, fiind prima sare policristalină ieftină cu caracteristici feroelectrice atît de pregnante.

09—1—064

Noi materiale refractare pe bază de nitruri de aluminiu

Recent au fost produse două noi materiale refractare pe bază de nitrură de aluminiu, denumite Cerac-4 şi Cerac-6. Produsele menţionate se livrează în amestec cu carbură de siliciu (Cerac-4 conţine 95% nitrură de aluminiu, iar Cerac-6 — 67%). Cele două produse se prezintă sub formă de soluţii solide stabile care se volatilizează la 2 200, respectiv 2 300°C. Ele prezintă o rezistenţă deosebită la acţiunea metalelor topite, ca aluminiu, cupru, fier, proprietate care le deschide posibilităţi largi de utilizare în producerea utilajului metalurgic.

09—1—065

Extragerea vanadiului din deşeuri petroliere

Recent au fost elaborate metode noi pentru extragerea vanadiului din diferite deşeuri petroliere, în primul rînd din cenuşi provenite din arderea combustibililor lichizi şi a cocsului de petrol. Autorii consideră că extragerea vanadiului se poate face în modul cel mai avantajos chiar în rafinăriile de petrol, deoarece cea mai mare parte a vanadiului se concentrează în cenuşa de rafinărie, cocsul de petrol şi distilate grele.

09—1—066

Un nou procedeu pentru obţinerea foliilor de aluminiu

A fost elaborat un nou procedeu pentru obţinerea foliilor subţiri de aluminiu, în care lingourile de aluminiu — care serveau anterior pentru obţinerea foilor prin laminare — au fost înlocuite cu granule elipsoidale de aluminiu. Granulele se antrenează cu un jet de aer în camera de preîncălzire, unde, datorită dimensiunii lor reduse, ating în cîteva secunde temperatura necesară laminării.

Procedeul se aplică la scară industrială, fiind mai economic decît procedeul bazat pe laminarea lingourilor.

09—1—067

Adsorbţia uraniului pe cărbune şi silicagel impregnaţi în prealabil cu amine

S-a studiat adsorbţia uraniului din soluţii de sulfaţi de către amine, reţinute pe cărbune Carbopol H — extra şi silicagel.

Impregnarea cărbunilor cu amine s-a realizat prin umectarea acestora cu o soluţie de amină în tetraclorură de carbon, urmată de evaporarea dizolvantului. Utilizînd metoda propusă, adsorbţia uraniului a crescut de 1,5 ori faţă de adsorbţia fără amine.

În cazul silicagelului, cele mai bune rezultate s-au obţinut pe silicagel impregnat cu amine dintr-o soluţie de toluen.

09—1—068

Obţinerea acidului fluorhidric de înaltă puritate

S-a obţinut acid fluorhidric de înaltă puritate prin distilarea izotermică a acidului fluorhidric tehnic. Metoda se bazează pe difuziunea moleculară a acidului fluorhidric gazos din acidul tehnic în apă deionizată, la temperatură constantă. Impurităţile volatile au fost legate chimic în compuşi cu o presiune de vapori scăzută.

În urma distilării izotermice a acidului fluorhidric tehnic (40—45%) s-a obţinut un acid de 35%, cu un conţinut de Fe, Si şi Mg sub 10^{-4}%. Elementele Mn, Cu, Al, As, Ca şi Na nu au fost identificate prin metodele analizei spectrale.

09—1—069

Clorurarea aluminiului

În prezent clorurarea aluminiului reprezintă una dintre metodele moderne cele mai eficiente folosite pentru rafinarea băilor de aluminiu. La temperatura clorurării $AlCl_3$ se găseşte în stare gazoasă. Prin clorurare se poate realiza o rafinare foarte avansată, impurităţile putînd fi îndepărtate practic total, iar durata procesului de rafinare fiind considerabil scurtată.

09—1—070

Oxidarea cu aer a amoniacului în prezenţa oxizilor metalici semiconductori

Pentru conversia NH_3 de 1 şi 5% temperaturile corespunzătoare variază în următoarea ordine: tip p < tip n < izolanţi, ceea ce dovedeşte că oxizii de tip p sînt mai buni catalizatori decît oxizii de tip n şi că aceştia, la rîndul lor, sînt mai activi decît izolanţii.

Repartiţia produselor de reacţie diferă, între altele, după caracteristicile semiconductoare ale oxidului respectiv. În prezenţa catalizatorilor care aparţin în principiu tipului p se constată formarea cu preferinţă a N_2O, pe cînd la catalizatorii de tip n sau izolanţi, produsul principal de reacţie este N_2.

Ordinul de activitate şi selectivitate a seriei de oxizi studiaţi este discutat şi interpretat în raport cu caracteristicile electronice; concluziile concordă cu datele experimentale ale studiului prezentat.

09—1—071

Descompunerea termică a hexaclorurii de wolfram

Această operaţie constituie baza unor noi tehnici folosite pentru a aplica învelişuri de wolfram pe materiale metalice şi nemetalice. Se pot obţine straturi aderente foarte dense de wolfram fără schimbarea caracteristicilor fizice ale materialului de bază. Operaţiile au loc în fază de vapori, după un procedeu la 800—1 000°C, iar după alt procedeu la 1 400—1 500°C. Se pot aplica straturi de wolfram de circa 0,025 cm grosime pe diverse materiale, ca: niobiu, aliaje de niobiu, molibden, oţel inoxidabil, grafit, cupru.

09—1—072

Solubilizarea organică a substanţelor minerale din sedimente

Prezenţa substanţelor organice dizolvate în apele naturale, al căror pH este de obicei cuprins între 6 şi 8, face posibilă solubilizarea substanţelor minerale, cum sînt $CaCO_3$, $Ca_3(PO_4)_2$

şi diverşi silicaţi, care ar fi insolubile în absenţa substanţelor organice. Prezenţa unor urme de adenozintrifosfat (ATP) în apă provoacă dizolvarea mineralelor insolubile (silicaţi şi carbonaţi) şi, în consecinţă, precipitarea secundară a cuarţitelor. Aceste constatări dau o explicaţie satisfăcătoare problemei genezei cuarţitelor în medii care aparent ar fi nepotrivite formării acestor roci.

09—1—073

Oxid de promeţiu-147

Folosind un procedeu de purificare prin schimbători de ioni, s-au preparat circa 10 g (10 000 curie) din acest pămînt rar, rezultat din deşeurile de la reactori atomici. Aceasta este cea mai mare cantitate de oxid de promeţiu-147 obţinută pînă acum şi totodată cea mai pură, liberă de americiu, ceea ce nu era posibil de realizat prin procedeele anterioare. În modul acesta s-au putut determina cîteva caracteristici ale acestui pămînt rar (difracţia razelor X, susceptibilitatea magnetică).

09—1—074

Obţinerea promeţiului cu ajutorul schimbătorilor de ioni

Izotopul promeţiu-147 nu se întîlneşte în natură, formîndu-se numai ca un produs al fisiunii nucleare. Folosind tehnica schimbătorilor de ioni (cationiţi tip acid tare) s-a reuşit separarea promeţiului-147 din produsele fisiunii pămînturilor rare. Izotopul obţinut va avea utilizări asemănătoare plutoniului-238, ca sursă de energie.

09—1—075

Aliaje pe bază de tantal trase în foi

Cercetări recente au arătat că aliajele pe bază de tantal sînt materiale promiţătoare pentru utilizări la temperaturi înalte. Pe lîngă punctul său înalt de topire de 3 010°C, tantalul are o temperatură de trecere de la ductil la casabil extrem de joasă. Au fost selecţionate două aliaje cu următoarele compoziţii: Ta-30Nb-7,5V şi Ta-10Hf-5W. Ele au fost trase în foi, folosindu-se metodele obişnuite de extrudere, forjare şi laminare. Datele obţinute în diverse condiţii de tratament termic şi după diverse procedee arată că amîndouă aliajele posedă rezistenţă bună la temperaturi înalte, precum şi ductilitate la temperaturi coborîte.

09—1—076

Analitică

Reducerea oxidului de cupru (II) pentru microdeterminarea azotului

Oxidul de cupru (II) din tubul Dumas este redus cu metanol şi oxid de carbon în loc de hidrogen. Regenerarea umpluturii de cupru uzate se face numai cu oxid de carbon. Timpul de pregătire a aparatului pentru analiză este mai scurt decît în cazul reducerii cu hidrogen.

09—3—037

Un nou aparat de cromatografie de gaze care permite determinarea simultană a carbonului, hidrogenului şi azotului

Conţinutul în carbon, hidrogen şi azot al aminoacizilor, nitrililor, hidrocarburilor, oxizilor metalici, al substanţelor halogenate, sau conţinînd sulf poate fi determinat simultan şi semiautomat cu ajutorul unui nou aparat care este format din trei piese în monobloc: sistemul de injectare, ardere şi detecţie cromatografică. Un curent de heliu, circulînd prin sistem cu viteza de 50—60 ml/min, duce produsele combustiei în coloanele cromatografice. În prima coloană se separă apa de fracţiunea care conţine bioxid de carbon şi azot.

În coloana a doua sînt separaţi azotul şi bioxidul de carbon. Întreaga operaţie durează circa 10 min şi necesită mai puţin de 1 mg pentru o probă.

09—3—038

O metodă de determinare a carbonului în soluţii diluate

S-a pus la punct o metodă rapidă şi sensibilă pentru determinarea carbonului total în soluţii apoase diluate. Metoda este mai precisă cînd conţinutul în carbon total este în jur de 100 p.p.m., dar este sensibilă şi la 1 sau 2 p.p.m.

Metoda constă în arderea în oxigen a unor cantităţi foarte mici de probe şi detectarea bioxidului de carbon rezultat, cu ajutorul unui analizor în infraroşu (Beckman L/B). În tubul încălzit se injectează microproba cu ajutorul unei seringi. Proba se vaporizează instantaneu, iar componentele organice sînt oxidate într-un curent de oxigen. Bioxidul de carbon produs se măsoară cu analizorul în infraroşu.

09—3—039

Determinarea iodometrică a hidrogenului în compuşi organici

S-a pus la punct o micrometodă pentru dozarea hidrogenului în compuşi organici, bazată pe combustia probei, urmată de reacţia catalitică a apei formate, cu sulfură de carbon. Hidrogenul sulfurat care rezultă este absorbit de o soluţie de sulfat de zinc şi determinat pe cale iodometrică.

Drept catalizator al reacţiei dintre apă şi sulfura de carbon este folosit corindonul. Conversia este cantitativă şi are loc rapid între 450 şi 600°C, trecîndu-se apoi produsele combustiei, amestecate cu azot saturat la 0°C cu sulfură de carbon, peste un strat de catalizator lung de 16 cm. O determinare durează 20—25 min. Metoda este foarte precisă, rezultatele obţinute variind faţă de datele teoretice numai cu $\pm$ 0,04%.

09—3—040

Agrochimie

Sinteza acizilor propionici cloruraţi cu acţiune ierbicidă

Ca ierbicide prezintă interes sărurile de sodiu ale acizilor α,α-diclorpropionic, şi α,α,β-triclorpropionic. Pentru sinteza acidului α,α-diclorpropionic s-a pornit de la acrilonitril care a fost supus hidrogenării la 140—150°C şi 240 at, în prezenţa unor catalizatori cu sulf de tipul WS_2.NiS, într-un dizolvant adecvat (alcooli superiori). Nitrilul acidului propionic obţinut a fost clorurat la 40°C. Clorurarea necesită o perioadă de inducţie care poate fi redusă printr-un adaos de acid clorhidric sau de alţi promotori. Prin saponificare cu acid sulfuric 65% la 125°C se obţine acidul α,α-diclorpropionic, care se trece în sare de sodiu. Acidul α,α,β-triclorpropionic a fost obţinut prin clorurarea acrilonitrilului la 50—60°C, în prezenţa unor urme de piridină sau analogi ai acesteia, fiind trecut apoi în sare de sodiu. Ambele produse au fost sintetizate în stare foarte pură, astfel încît n-au mai necesitat o purificare ulterioară.

09—7—018

Îmbunătăţirea metodei de sinteză a acidului 2,4,5-triclor-fenoxiacetic

Acidul 2,4,5-triclor-fenoxiacetic (2,4,5-T) este utilizat pe scară largă sub forma sării sale de sodiu, ca insecticid. În lucrările de sinteză a 2,4,5-T au fost cercetaţi în mod amănunţit factorii care pot influenţa reacţia dintre sarea de sodiu a triclor-fenolului şi acidul monocloracetic. S-a constatat că metoda poate fi îmbunătăţită prin menţinerea unui *p*H optim. Dintre amestecurile-tampon cercetate, cel mai potrivit s-a dovedit a fi o soluţie de 2,4,5-triclor-fenoxid de sodiu, respectiv 2,4,5-triclor-fenol. În timpul reacţiei soluţia-tampon a fost în permanenţă regenerată.

09—7—019

2-clor-6-triclor-metil-piridina măreşte gradul de utilizare a îngrăşămintelor cu azot

Adăugată în doze de 0,5—1% la îngrăşămintele amoniacale, 2-clor-6-triclor-metil-piridina, sub denumirea comercială de «N-Serve», micşorează viteza de oxidare a amoniacului la azotiţi şi deci încetineşte formarea azotaţilor. Ca urmare, plantele au timpul necesar să utilizeze azotaţii înainte ca aceştia să fie antrenaţi de apele fluviale sau de irigaţie.

09—7—020

Îngrăşăminte din cărbuni

Lignitul poate fi utilizat ca materie primă pentru fabricarea unui nou produs utilizat ca îngrăşămînt. Procedeul constă în separarea acizilor humici relativ puri din lignit oxidat şi adăugare de amoniac, astfel încît să se obţină un produs care să poată fi uşor mînuit; acesta se descompune în pămînt cu punere în libertate de azot într-o formă uşor asimilabilă de către plante.

09—7—021

Prevenirea aglomerării azotatului de amoniu şi a nitrocalcarului

S-a studiat influenţa adăugării diferiţilor agenţi superficial-activi asupra aglomerării azotatului de amoniu şi a nitrocalcarului. S-a stabilit că adăugarea unor astfel de agenţi împiedică aglomerarea scăzînd tensiunea superficială a soluţiei apoase de azotat de amoniu. Este utilă de asemenea o prăfuire suplimentară a acestor tipuri de îngrăşăminte cu agenţi superficial-activi. Adăugarea produsului « Sulfapol » nu a dus la creşterea gradului de inflamabilitate şi de explozivitate a azotatului de amoniu.

09—7—022

Organică

Sinteza metanului sub acţiunea unui cîmp de înaltă frecvenţă

Supunînd un amestec de bioxid de carbon şi hidrogen la acţiunea unui cîmp de înaltă frecvenţă (2—100 megacicli) s-a obţinut gaz metan, demonstrîndu-se în modul acesta posibilitatea efectuării unor sinteze sub acţiunea cîmpurilor de înaltă frecvenţă.

09—2—048

Reacţiile derivaţilor alilici cu acetilena şi oxidul de carbon

Se descrie sinteza unor esteri ai seriei dienice preparaţi din eteri şi esteri ai alcoolilor alilici, acetilenă, oxid de carbon şi alcool în prezenţa nichelului carbonil şi a acidului clorhidric. Ultimele două substanţe au acţiune parţial catalitică. Lucrarea prezentată face parte dintr-o serie mai mare de cercetări publicate anterior.

09—2—049

Conversia etanolului la butadienă în pat fluidizat

S-a studiat aplicarea tehnicii patului fluidizat la conversia catalitică a etanolului în butadienă, obţinîndu-se rezultate interesante. Cel mai bun catalizator, atît în operaţiile cu pat fix cît şi în cele cu pat fluidizat, este Al_2O_3—ZnO (60:40). S-a realizat o conversie maximă de 72,8% a etanolului în butadienă, faţă de 55,8% în operaţiile cu pat fix, conduse în condiţii optime.

09—2—050

O metodă pentru îndepărtarea metalelor dăunătoare din catalizatori

În prelucrarea catalitică a uleiurilor grele, compuşii de nichel şi vanadiu prezenţi în ulei se depun pe catalizator şi influenţează comportarea sa catalitică. Cantităţi mici din aceste metale schimbă selectivitatea în cracarea catalitică, iar depuneri mai mari în reziduurile de la desulfurare sau hidrocracare acoperă catalizatorul şi îi micşorează activitatea. Întrebuinţînd o soluţie apoasă diluată a unui agent complexant, cum ar fi acid oxalic, dioxan sau acetil-acetonă, oxizii de nichel şi vanadiu pot fi îndepărtaţi, obţinîndu-se astfel o îmbunătăţire substanţială a activităţii catalitice şi a selectivităţii.

09—2—051

Noi agenţi activi de suprafaţă anionici

Esterii metilici ai acizilor graşi din uleiul de ricin sulfataţi (SMC) formează o nouă clasă de agenţi activi de suprafaţă anionici, a căror comportare se aseamănă cu cea a acidului sulforicinoleic (ulei de roşu turcesc). SMC are avantajul unei viscozităţi mai scăzute la toate temperaturile. Soluţiile apoase neutre de SMC ($pH = 6,5 - 7,5$) sînt clare la concentraţi sub 15% şi peste 55% şi autoemulsionabile în acest interval La $pH = 8,0 - 9,0$ SMC formează un gel, care dă soluţi. apoase clare la toate concentraţiile. SMC este solubil în alcooliii acetonă, eter de petrol şi în dizolvanţi cloruraţi. Este insolubil, în eter. El este un foarte bun agent de înmuiere şi emulgator.

09—2—052

Un nou cardenolid, 6′-hidroxiconvalatoxina, preparat printr-o sinteză parţială

Noul glucozid este cel mai eficace dintre cardenolizi (glucozide steroidice de origine vegetală, avînd acţiune de tipul digitalei). Acest cardenolid are o activitate cu 12% mai mare decît convalatoxina, cel mai puternic dintre cardenolizii naturali cunoscuţi. În sinteza parţială se porneşte de la β-*L*-manoză.

09—2—053

Derivaţii sorbitei

Datorită proprietăţilor de agenţi activi de suprafaţă, derivaţii sorbitei sînt larg folosiţi în industria farmaceutică, cosmetică, alimentaţie, ca agenţi de solubilizare, auxiliari textili, agenţi antispumanţi, inhibitori de coroziune şi agenţi antistatici.

Esterii sorbitei cu acizi graşi şi derivaţii lor polioxietilenici sînt stabilizatori şi emulgatori. Variind acidul gras şi proporţia de oxid de etilenă este posibil să se obţină o întreagă gamă de agenţi activi de suprafaţă.

09—2—054

Anhidridă maleică

A fost pusă la punct o metodă prin care se poate obţine anhidridă maleică pornind de la etenă. Aceasta din urmă este transformată în alcool etilic şi apoi în acetaldehidă, care trece mai departe prin oxidare în aldehidă crotonică. În modul acesta nu mai este necesar să se recurgă la benzen sau naftalină, utilizate în mod obişnuit ca materii prime pentru fabricarea anhidridei maleice. Prin oxidarea catalitică a anhidridei crotonice, cu oxigen din aer, la circa 345°C, se obţine anhidridă maleică cu un randament de 50% faţă de randamentul teoretic. În urma recirculării produselor se poate atinge un randament de 80%.

09—2—055

Separarea *m*-xilenului de *p*-xilen

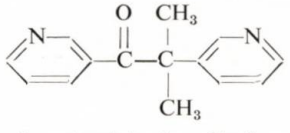
S-a pus la punct un procedeu care permite separarea *m*-xilenului (p. f. 139,1°C) de *p*-xilen (p. f. 138,3°C) prin fixarea *p*-xilenului sub formă de aduct. Dintr-un amestec de trei xileni şi etil-benzen produşi prin hidroformare, etil-benzenul şi *o*-xilenul sînt uşor separaţi prin distilare. Amestecul de *m*- şi *p*-xileni este apoi transformat în aduct cu ajutorul unui complex Werner, cum este ditiocianatul de nichel + γ-picolina. Operaţia necesită două ore de agitare la temperatura obişnuită. Complexul lui Werner captează *p*-xilenul şi îl menţine în interstiţiile reţelelor sale cristaline, în timp ce *m*-xilenul este separat prin filtrare.

09—2—056

Biochimie

Metopirona

Metopirona [2-metil-1,2-bis-(3-piridil)-1-propanona]:

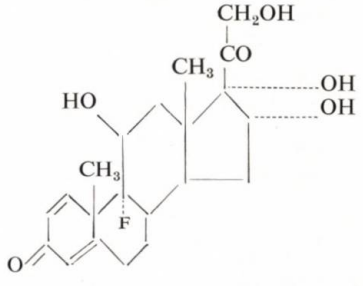


este un inhibitor al cortexului adrenalinei, cu aplicaţie în sindromul Cushing şi ca test diagnostic în disfuncţiile adrenocorticale şi pituitare. Inhibă hidroxilarea steroizilor în poziţia 11, în timpul biosintezei.

09—5—034

Un nou steroid, triamcinolona

Triamcinolona (9α-fluoro-16α-hidroxiprednisolona):



este un medicament cu proprietăţi metabolice şi hormonale similare cu ale prednisolonei şi cu o putere antiinflamatorie mai mare. În doze obişnuite (8—20 mg/zi) nu provoacă retenţie de apă şi sare, şi în primul stadiu al tratamentului poate chiar să producă o uşoară diureză cu reducerea oedemelor şi a greutăţii.

Fracţiunea 16α-, 17α-diol a triamcinolonei reacţionează cu cetonele şi aldehidele; produsele rezultate posedă activitate antiinflamatorie mult mărită.

09—5—035

Polimerizarea în emulsie a stirenului în prezența polibutenei peroxidate

Folosind ca inițiator radicalic o poli-α-olefină liniară peroxidată emulsionată împreună cu monomerul și lucrînd în prezența sau absența unei poliamine ca modificator s-a obținut polimerizarea în emulsie a stirenului în prezența polibutenei peroxidate. Cele mai bune rezultate s-au obținut cu trietilenamină.

Se citează datele privind cinetica totală complexă a procesului de polimerizare și se studiază influența modificatorului asupra formării polimerului grefat. Se mai descrie între altele și o metodă de separare a poli-α-olefinei, care nu a participat la reacția de grefare a amestecului brut de reacție.

Lucrarea este însoțită de grafice reprezentînd efectul variației diferiților parametri în legătură cu polimerizarea stirenului și de fotografii efectuate la microscopul electronic ale particulelor de polimer emulsionat.

09—4—039

Asupra unei tranziții a polistirenului în fază solidă

Pe baza unor măsurători de presiune internă, P_i, efectuate se confirmă tranziția polistirenului atactic în fază solidă, la 50°C. Se face o descriere detaliată a tehnicii folosite pentru măsurarea lui P_i. În continuare se discută rezultatele referitoare la valorile obținute pentru P_i, variația lor cu temperatura, mobilitatea macromoleculelor în stare vitroasă.

09—4—040

Observații asupra monocristalelor polimerilor sintetici

Se prezintă micrografii și diagrame de difracție electronică, care se referă la unele aspecte deosebite ale morfologiei monocristalelor substanțelor polimere. De asemenea, se descrie tehnica pusă la punct în laborator de către autori pentru atacul în condiții controlate al acestor cristale de către dizolvant și pe cale termică.

Se examinează comportarea polietenei și a polioximetilenei cu înalt grad de cristalizare. În ambele cazuri se demonstrează că structura monocristalelor nu este complet uniformă.

09—4—041

Utilizarea spumelor uretanice pentru izolarea recipientelor frigorifice

Micșorînd cu 50% grosimea izolației obișnuite și întrebuințînd spume rigide de poliuretan, este posibil să se mențină la o temperatură de −18°C, chiar în regiunile tropicale, conținutul recipientelor. Aceasta rezultă din faptul că coeficientul de transmisie al căldurii este de 0,11—0,15 pentru un izolant uretanic, față de 0,24 pentru izolanții obișnuiți. Poliuretanii, în afară de calitățile lor mecanice, sînt ușori, rezistenți la apă sărată, la uleiuri, la produse chimice și la dizolvanți.

09—4—042

O nouă familie de compuși chimici industriali

S-a dezvoltat o nouă familie de compuși chimici industriali avînd la bază difeniloxidul. Compușii cuprind difeniloxid clormetilat difuncțional sau polifuncțional și difeniloxid cu grupe aminice, fenolice, hidroxilice sau carboxilice. Cercetările au arătat că noii compuși conferă proprietăți îmbunătățite la condensarea sistemelor de polimeri. Produsele rezultate au stabilitate mai mare la temperaturi înalte, rezistență chimică mărită și culori mai stabile și mai deschise.

S-au studiat și reacțiile difeniloxidului clormetilat cu alcooli, amine, eteri, esteri și mercaptani și de asemenea și condensarea cu compuși aromatici.

09—4—043

O tehnică relativ simplă pentru prepararea γ-stearolactonei

Metoda constă în încălzirea acidului oleic (eventual un monohidroxiacid sau un acid mononesaturat) cu acid percloric 70%. Timpul de reacție variază între 15 min (la 115°C) și 3 ore (la 85°C). Produsul este extras cu un dizolvant organic din amestecul de reacție apos. O aplicație interesantă a γ-stearolactonei este convertirea sa cantitativă în acidul γ-hidroxistearic, un intermediar valoros în industria plastifianților.

09—4—044

Spumă rigidă

Se semnalează fabricarea unei spume rigide poliuretanice destinată protecției pereților din mine împotriva umidității, consolidării planșeelor și izolării împotriva căldurii. Produsul nu irită epiderma de sensibilitate normală, aderă bine la suprafața majorității materialelor (cărbune uscat sau umed, roci, lemn, beton) și nu pare să se degradeze în timp. Dat fiind faptul că spuma se formează în cîteva secunde prin pulverizarea unui amestec de două lichide și că se întărește în cîteva minute, produsul poate fi utilizat pentru astuparea fisurilor. Avînd o conductibilitate termică foarte mică, spuma poate servi ca izolant între aerul de ventilație din mine și rocile a căror temperatură poate ajunge uneori pînă la circa 120°C. De asemenea, poate fi utilizată pentru protejarea țevilor de apă împotriva frigului.

09—4—045

Saturarea materialelor plastice cu hidrogen

Moleculele organice nesaturate sînt atacate prin oxidare, ceea ce duce la degradarea materialelor respective. Prin hidrogenare sub presiune, în prezența unui catalizator solubil, s-a reușit pentru prima dată transformarea materialelor plastice și a cauciucurilor în produse cu moleculele complet saturate. Fiind solubil, catalizatorul intră ușor în contact cu substanța de hidrogenat. Procedeul este indicat în special pentru polimerii înalți, deoarece catalizatorul poate circula ușor de-a lungul moleculelor mari ale acestora.

09—4—046

Un nou plastifiant

Recent a fost pus la punct un nou plastifiant, sub denumirea «Epoxol-9-5». Plastifiantul este format dintr-un ulei epoxi, a cărui moleculă conține în medie cel puțin cinci grupe reactive și cel puțin 9% oxigen sub formă epoxidică. «Epoxol-9-5» îmbunătățește rezistența la lumină și căldură a rășinilor care-l conțin, menținînd totodată avantajele plastifianților pe bază de rășini epoxi, utilizați pînă în prezent. Totodată, «Epoxol-9-5» prezintă o foarte bună compatibilitate față de rășini, chiar atunci cînd este adăugat în proporție mare. Dintre rășinile în care poate fi introdus se menționează: rășinile alchidice, acetobutiratul de celuloză, clor-cauciucul, nitroceluloza, rășinile fenolice modificate, policlorura de vinil și policlorura de viniliden. În proporție mai mică, plastifiantul este compatibil și cu alte rășini, ca acetatul de celuloză, rășinile melaminice și nitril-cauciucul.

09—4—047

Spumă de cauciuc neinflamabilă

În curînd va începe fabricarea pe scară industrială a unei spume rezistente la foc, pe bază de latex natural. Pentru obținerea spumei, latexul se tratează cu triclor-brom-metan, care se fixează la dublele legături ale cauciucului. Reacția se efectuează la minimum 30°C și, pentru evitarea coagulării latexului, i se adaugă un stabilizator compatibil.

Prin acest procedeu se realizează o adevărată modificare chimică a cauciucului, molecula acestuia putînd să suporte fără a se degrada temperaturi foarte înalte și presiuni foarte mari.

09—4—048

Latex din policlorură de vinil

Produsul constă dintr-o soluție apoasă de policlorură de vinil, care încălzită la sec lasă un reziduu de 50% cu diametrul particulelor de 0,05μ. Acest latex poate fi utilizat cu succes în industria ambalajelor în locul foliilor de polietenă, pelicula pe care o formează fiind mai puțin permeabilă față de vapori, bioxid de carbon, azot și oxigen. În afară de aceasta, pelicula este complet inertă față de dizolvanți, acizi și alcalii și este mult mai rezistentă decît alte membrane la acțiunea grăsimilor și a uleiurilor. De asemenea, produsul este neinflamabil, iar rezistența la tracțiune este de trei ori mai mare decît a unei pelicule de polietenă.

Ca prime utilizări se menționează: impregnarea ambalajelor de carton pentru fulgii de cereale și pentru produsele alimentare sub formă de praf sau congelate, ambalarea untului și a margarinei, impregnarea sacilor folosiți la ambalarea produselor chimice și a săpunului praf etc.

09—4—049

Un nou adeziv

Prin combinarea amidonului de porumb şi a cazeinei a fost obţinut un adeziv, care, aplicat pe hîrtie, rezistă foarte bine la abraziune şi la umiditate (rezistenţă egală cu cea a produselor de cea mai bună calitate din comerţ). Compoziţia unui astfel de adeziv experimentat este următoarea: 1/8 părţi amidon de porumb, 12 părţi cazeină, 100 părţi argilă. Cazeina ca atare nu rezistă la acţiunea apei dacă nu a fost supusă în prealabil unui tratament chimic. În schimb, amidonul de porumb, care nu este volatil şi a cărui manipulare nu necesită măsuri speciale de precauţie, dă împreună cu cazeina şi argila un produs cu însuşiri remarcabile. În prezent se efectuează cercetări cu privire la îmbătrînirea adezivului aplicat pe hîrtie.

Produsul este interesant şi prin faptul că deschide noi perspective de utilizare a amidonului din cereale.

09—4—050

Diverse

Pigmenţi pe bază de cupru şi aur

Se semnalează fabricarea pe scară industrială a pigmenţilor « Duragold », pe bază de cupru şi aur, rezistenţi la acţiunea sulfurilor. Nuanţele obţinute cu aceşti pigmenţi nu se degradează sub acţiunea luminii, căldurii sau umidităţii. În amestec cu unele răşini sintetice, pigmenţii « Duragold » pot fi utilizaţi la fabricarea de vopsele rezistente pentru automobile, ţevi, jucării etc.

09—6—023

Obţinerea heliului din gaze naturale prin metoda difuziunii prin sticlă

Procedeul se bazează pe fenomenul cunoscut al difuziunii selective a heliului prin sticlă. În cursul cercetărilor s-au utilizat capilare din sticlă Pirex, cu diametrul de 0,09 mm şi lungimea de 1,20 m, o unitate de extracţie conţinînd 10 000 capilare. Presiunea de lucru a fost de 70 at, iar temperatura de 450°C. După cinci luni de funcţionare nu s-a observat nici o scădere a randamentului şi nu s-a spart nici o capilară. Pe baza rezultatelor obţinute s-a ajuns la concluzia că este avantajos să se exploateze un număr mai mare de unităţi de extracţie mai mici decît un număr mic de unităţi de extracţie mari. De exemplu, după unele calcule, pentru o producţie zilnică de 425 m^3 heliu sînt necesare 3 200 de unităţi din sticlă Pirex sau 1 000 de unităţi din sticlă Vicor (cu 96% SiO_2). Fiecare dintre aceste unităţi are o capacitate de 100 000 de capilare cu lungimea de 3 m.

09—5—024

Folosirea clorurii de calciu pentru tratarea apelor reziduale

Clorura de calciu şi-a găsit o nouă aplicare interesantă la tratarea apelor reziduale provenite de la instalaţiile de spălare a lînei. Apele reziduale, care conţin nisip fin în suspensie, produse de degradare a proteinelor, grăsimi, carbonat de sodiu şi săpun, sînt tratate cu o soluţie de clorură de calciu în cantitate suficientă pentru a precipita săpunul şi a elimina carbonatul de sodiu. Emulsia pe care o formează aceste ape este astfel distrusă şi impurităţile precipitate se pot filtra pe un filtru rotativ cu vid. Tamburele filtrului sînt îmbrăcate cu un material de terilenă şi cu un strat de 7—10 cm dintr-o substanţă care favorizează filtrarea, de exemplu diatomită. Se obţine astfel un depozit care conţine circa 50% umiditate şi 18—25% grăsime de lînă.

09—6—025

Coroziune la temperatură înaltă produsă de H_2S format catalitic

În procesele de rafinare, coroziunea la temperatură înaltă se datoreşte în mare măsură compuşilor organici cu sulf. În astfel de medii se folosesc pe scară largă oţeluri cu crom, conţinutul în crom depinzînd de forma chimică sub care se găseşte sulful.

Suprafeţele metalelor corodate pot cataliza formarea H_2S fie din H_2 şi S, fie prin descompunerea compuşilor organici cu sulf. H_2S format catalitic este foarte corosiv, şi apariţia lui poate fi prevenită prin adaos de crom la oţel.

Încercări de laborator cu vapori de S amestecaţi cu H_2 şi cu amilmercaptan amestecat cu N_2 sau H_2 arată că coroziunea este proporţională cu cantitatea de H_2S format catalitic. Adaosul de crom în oţel, acoperirile cu oxizi ale suprafeţei metalului, precum şi creşterea vitezei curentului de gaze favorizează descreşterea conţinutului în H_2S şi slăbesc coroziunea, în timp ce temperaturile mari şi adaosul de agenţi oxidanţi intensifică coroziunea.

09—6—026

invenţii

Procedeu pentru purificarea hidroxidului de sodiu

Pentru purificarea leşiilor de hidroxid de sodiu obţinute prin electroliza saramurilor de clorură de sodiu în electrolizori cu catozi solizi, care sînt impurificate cu cantităţi minimale de hipoclorit de sodiu, clorat de sodiu, carbonat de sodiu, sulfat de sodiu şi cantităţi mari de clorură de sodiu, un colectiv de la Institutul politehnic-Bucureşti şi Combinatul chimic-Borzeşti (condus de prof. T. Ionescu, membru corespondent al Academiei R.P.R.) a elaborat un procedeu care permite transformarea sărurilor de sodiu, ce impurifică leşiile respective, în hidroxid de sodiu.

Transformarea sărurilor de sodiu din leşiile de sodă caustică în hidroxid de sodiu, după acest procedeu, care a fost înregistrat ca invenţie în ţară şi străinătate, se realizează prin schimb anionic, folosindu-se în acest scop răşini anionice (anioniţi) sub formă de *R*OH (regenerate cu soluţii diluate de hidroxid de sodiu).

Procesul de schimb anionic are loc după schema:

$$R\text{OH} + \text{NaCl} \rightarrow R\text{Cl} + \text{NaOH}.$$
$$2R\text{OH} + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow R_2\text{CO}_3 + 2\text{NaOH}.$$
$$2R\text{OH} + \text{Na}_2\text{SO}_4 \rightarrow R_2\text{SO}_4 + 2\text{NaOH}.$$

În leşiile astfel purificate se măreşte concentraţia de hidroxid de sodiu în raport stoechiometric cu conţinutul în impurităţi de săruri de sodiu; cantităţile mari de impurităţi (săruri de sodiu) nu mai constituie un dezavantaj.

Răşinile anionice folosite, după saturarea cu anionii reţinuţi din leşiile tratate, se regenerează cu soluţii de 2—4% NaOH.

Prin acest procedeu se obţin leşii de sodă lipsite complet de impurităţi, spre deosebire de procedeul de concentrare a leşiilor de sodă electrolitică în instalaţii de evaporare sub vid, în care printr-o concentrare avansată şi prin deshidratare se obţine soda caustică solidă, cu circa 95% NaOH şi 4% NaCl, adică un produs de calitate inferioară, cu utilizări limitate din cauza impurităţii de clorură de sodiu şi a impurităţilor minimale de carbonat de sodiu şi sulfat de sodiu.

Informații economice

Aspecte tehnico-economice în fabricarea izoprenului și a cauciucului poliizoprenic

A. S. Banciu

Apariția, în ultimii ani, în rîndul cauciucurilor sintetice a cauciucului poliizoprenic, care are structura și proprietățile fizico-chimice aproape identice cu ale celui natural, a deschis noi perspective acestei industrii.

Fabricarea izoprenului — monomerul acestui nou tip de cauciuc — a devenit un obiectiv important în noile cercetări. S-au realizat astfel 26 de metode de laborator pentru prepararea izoprenului, dintre care cinci au intrat în faza industrială sau semiindustrială.

În cele ce urmează, se face o scurtă prezentare tehnico-economică a celor cinci procedee industriale de fabricație a izoprenului, întocmită pe baza datelor sumare din literatura de specialitate.

Izoprenul (2-metilbutadiena-1,3) a fost descoperit în anul 1860 de către G. Wiliams prin piroliza cauciucului natural. Douăzeci și patru de ani mai tîrziu, W. Tilden a obținut izopren din terebentină, iar prin încălzirea acestuia a ajuns la un produs de polimerizare.

În anul 1900 I. Kondakov a reușit să polimerizeze 2,3-dimetilbutadiena, și această descoperire a fost reluată și continuată apoi în 1909 de F. Hofmann. În timpul primului război mondial a început în Germania fabricarea cauciucului sintetic; deși se cunoștea importanța izoprenului, din lipsa acestuia s-a folosit ca bază de materie primă 2,3-dimetilbutadiena, însă cauciucul rezultat era de calitate inferioară «un surogat».

Problema cauciucului sintetic a fost rezolvată în faza industrială prin lucrările lui S. V. Lebedev în U.R.S.S., după anul 1931. S-a pornit de la butadienă, care în prezența sodiului metalic se polimerizează. Dar butadiena se polimerizează și cu alte produse, și în special cu stirenul și nitrilul acrilic, și s-a ajuns astfel la cauciucuri sintetice de bună calitate, care puteau să înlocuiască pe cel natural, fără a avea însă toți indicii favorabili ai acestuia.

Numărul de sortimente a crescut considerabil în industria cauciucului sintetic, care s-a dezvoltat în ultimii 25 de ani în condițiile cunoscute, ajungîndu-se la o producție mondială superioară celei a cauciucului natural (în anul 1962 producția a fost de aproximativ 2,1 mil. t cauciuc natural și 2,6 mil. t cauciuc sintetic).

În ultimii ani au apărut tipuri noi de cauciucuri sintetice: poliizoprenic, polibutadienic și etilen-propilenic; dintre acestea primul este cel mai interesant, fiind aproape identic cu cauciucul natural. El se obține prin polimerizarea izoprenului 1,4-*cis* cu ajutorul catalizatorului de tip trialchilaluminiu și tetraclorură de titan (Ziegler) sau alchillitiu.

Realizarea acestui tip nou de cauciuc sintetic cu proprietăți aproape identice cu cel natural a accentuat necesitatea fabricării industriale a izoprenului. Într-o serie de țări au început cercetări susținute, avînd drept rezultat realizarea — în fază de laborator — a 26 de metode pentru producerea izoprenului. Aplicarea în fază industrială, însă, nu s-a putut face decît pentru cinci dintre acestea, deoarece cele mai multe dintre ele au fost eliminate datorită:

— bazei insuficiente de materii prime;
— costului ridicat al unor materii prime;
— fazelor multe și greoaie;
— randamentelor prea scăzute etc.

În prezent se aplică în fază semiindustrială cinci procedee. Pe baza acestora se încearcă realizarea izoprenului la un preț de cost egal cu al butadienei sau chiar mai scăzut decît al acesteia, pentru a se asigura în final cauciuc poliizoprenic la un preț mai scăzut decît al cauciucului natural.

Calculele economice arată că la un cost al izoprenului de 400 ruble noi/t (440 dolari/t) cauciucul poliizoprenic ajunge la aproximativ 587 ruble/t, adică mai mult decît cauciucul natural, care este de 550 ruble/t și deci nu ar putea concura cu acesta. Pentru a putea fi rentabil din punct de vedere economic, prețul izoprenului trebuie să fie de maximum 300 ruble/t (330 dolari/t) la fabricarea cauciucului poliizoprenic; în aceste condiții prețul cauciucului rezultat ar fi de aproximativ 500 ruble/t (550 dolari/t), adică mai ieftin decît cel natural.

Baza de materii prime

Rar se găsește un produs chimic care să poată fi fabricat pe baza unei game de materii prime atît de variate. Dacă se iau în considerare numai cele cinci procedee care sînt în curs de aplicare industrială rezultă ca punct de plecare opt materii prime; dacă însă s-ar lua în considerare și celelalte metode de laborator — dintre care nu este exclus ca unele dintre ele prin îmbunătățirea randamentelor anumitor faze să poată fi aplicate ulterior în fază industrială — baza de materii prime s-ar extinde extrem de mult.

Avînd în vedere materiile prime necesare la fabricarea izoprenului pe baza celor cinci procedee, se constată că aproape toate au sursă petrochimică: acetona, metiletilcetona, izobutilena, izopentanul, izoamilenele și propilena; acestea se obțin, în general, din produse petroliere, iar acetilena și formaldehida fie din petrol, fie din gaze naturale. Pentru alte metode

aflate încă în fază de laborator, baza de materii prime s-ar mai putea lărgi spre alcool izoamilic, diclorbutan, pentan monoclorurat, metilciclohexanol, 3-metilpirolidonă etc.

Baza de materii prime impune, pentru oricare dintre aceste procedee, ca o instalație de izopren să fie construită în regiunile în care se găsesc disponibilități petroliere sau de gaze naturale

Procedeele industriale de fabricare

Cele cinci procedee industriale de fabricare a izoprenului sînt denumite pe scurt următoarele:

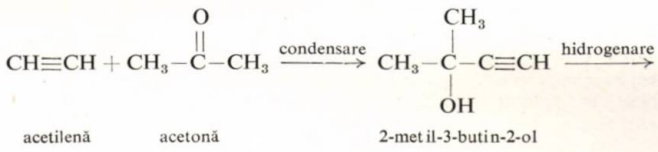
— acetilenă și acetonă;
— metiletilcetonă și formaldehidă;
— izobutilenă și formaldehidă;
— dehidrogenarea izopentanului sau izoamilenelor;
— dimerizarea propilenei.

Primele trei procedee, prin care se obține izopren pe baza diferitelor reacții chimice de sinteză din materiile prime menționate, se mai numesc și «procedee de sinteză»; ultimele două, care prelucrează semiproduse petrochimice, se numesc procedee «de rafinare».

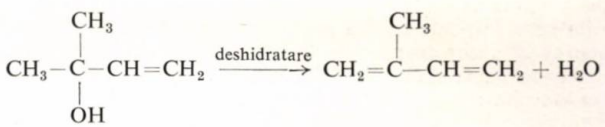
În cele ce urmează se prezintă foarte succint caracteristicile esențiale ale acestor procedee, subliniindu-se atît avantajele cît și dezavantajele fiecăruia dintre ele. De asemenea, se vor menține, în cazul în care literatura de specialitate menționează date, consumurile specifice și prețul de cost al izoprenului rezultat.

Procedeul din acetilenă cu acetonă

Fazele de reacție schematizate ale acestui procedeu sînt următoarele:



acetilenă — acetonă — 2-metil-3-butin-2-ol



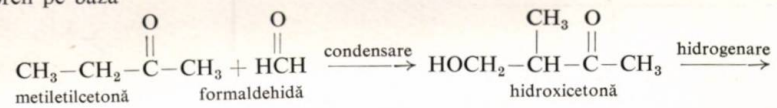
2-metil-3-buten-2-ol — izopren — apă

Rezultă că la acest procedeu se folosesc materii prime scumpe. El are faze grele de reacție, care duc la un randament de maximum 80% față de cel teoretic, dar numai de 50% față de acetonă, așa încît costul de fabricație al izoprenului ce rezultă din acest procedeu nu va putea scădea sub 300 ruble/t și va fi mai scump decît butadiena. Pentru o tonă de izopren este nevoie de 405 kg acetilenă și 970 kg acetonă.

Perspectivele de dezvoltare a acestui procedeu ar deveni favorabile în mod deosebit în cazul cînd s-ar utiliza acetilenă ieftină din gaze naturale și acetonă la preț scăzut, rezultată ca subprodus la fabricarea fenolului prin procedeul cumen. De menționat că ambele condiții favorabile există și la noi în țară.

Procedeul din metiletilcetonă cu formaldehidă

Procedeul are la bază — schematizate — reacțiile:



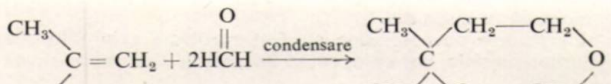
metiletilcetonă — formaldehidă — hidroxicetonă

glicol — izopren — apă

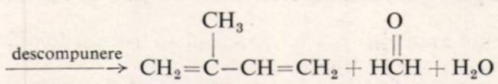
Acest procedeu are toate treptele de reacție extrem de eficace, întrucît metiletilcetona reacționează mai ușor decît acetona. Randamentul este bun, însă costul materiilor prime este ridicat și se apreciază că nu se va putea obține izopren la un preț de cost sub 338 ruble/t (375 dolari/t), deci mai mare decît butadiena.

Procedeul din izobutilenă și formaldehidă

Procedeul se bazează pe reacțiile:



izobutilenă — formaldehidă — 4,4-dimetil-*m*-dioxan



izopren — formaldehidă — apă

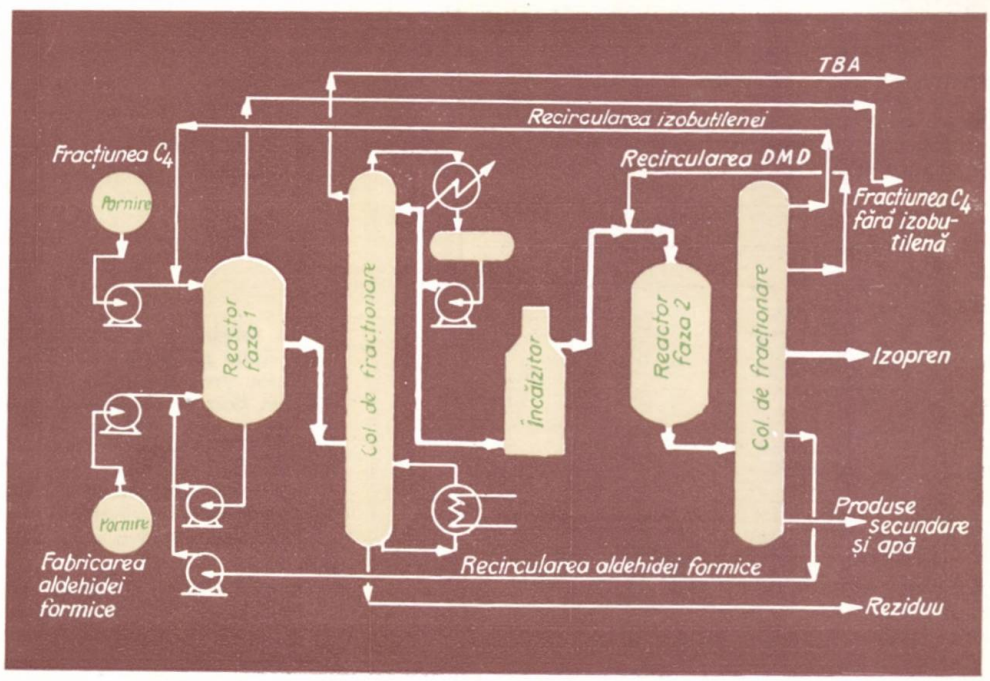


Fig. 1. Schema de fabricare a izoprenului din izobutilenă și formaldehidă.

Acestui procedeu i s-a dat o atenţie deosebită şi într-adevăr a fost eliminată o serie întreagă de dificultăţi. Dacă în S.U.A. din cauza costului materiilor prime izoprenul rezultat nu va putea scădea sub 300 ruble/t (330 dolari/t), în alte ţări, în alte condiţii, el pare să devină mult mai rentabil şi ar fi posibil să rezulte un izopren chiar la preţul de 200 ruble/t (220 dolari/t).

Formaldehida întrebuinţată se fabrică din alcool metilic, de obicei în aceeaşi instalaţie, iar izobutilena, cealaltă materie primă, se găseşte în fracţiunile petroliere C_4, care rezultă din cracarea sau reformarea produselor petroliere.

Dimetildioxanul rezultat se separă de produsele secundare mai grele, şi apoi se descompune la presiunea atmosferică, la temperatura de 400°C, iar izoprenul rezultat se separă din stratul organic.

Tabela 1

	U/M	
Fracţiunea C_4	kg	1 040
Metanol	kg	864
Abur	t	22
Apă de răcire	t	55
Energie electrică	kWh	145

Acest procedeu a fost studiat cu multă atenţie în U.R.S.S., S.U.A. şi Franţa. Cercetătorii sovietici au îmbunătăţit considerabil fazele acestui procedeu, făcîndu-l mult mai avantajos prin realizarea reacţiei dintre izobutilenă şi formaldehidă într-o soluţie foarte diluată de acid sulfuric (1—1,5%). Se obţine astfel dimetilmetadioxan cu un randament de 75—80%, care, cu ajutorul unui catalizator de fosfat de calciu, se transformă în izopren cu un randament de 80—85%.

Formaldehida ce rezultă în final (alături de izopren) — o moleculă din cele două intrate în reacţie — se recuperează şi se recirculă în instalaţie.

Problemele de coroziune au fost rezolvate prin folosirea oţelurilor speciale, dar care, avînd un preţ de cost mare, ridică investiţiile.

O altă dificultate a catalizatorilor a fost de asemenea mult redusă prin utilizarea stratului fluidizat care dă rezultate mai bune.

Dintre avantajele acestui procedeu se mai subliniază următoarele:

— se poate folosi în loc de izobutilenă concentrată şi un amestec care conţine numai 15—18% izobutilenă;

— procedeul se poate combina cu cel de fabricare a butadienei. De la butan la butadienă se merge cu un randament de 50% pe cînd de la izobutan la izobutilenă randamentul este de 75%;

— din proces rezultă şi produse secundare, dintre care un amestec de alcooli dioxanici, care are bune calităţi de dizolvant; acesta se obţine în cantitate de 250 kg/t de izopren. Preţul de cost al acestuia este de 140 ruble/t (154 dolari/t), şi amestecul menţionat înlocuieşte cu bune rezultate alcoolul butilic terţiar, al cărui preţ de cost este de 248 ruble/t.

Tabela 2

	Dolari/t
Materii prime	
Fracţiunea C_4	58,31
Metanol	60,33
Catalizator	3,49
Utilaje	18,55
Manoperă	10,80
Regie	
Amortizări	24,76
Reparaţii	9,00
Dobînzi	7,64
Impozite	4,50
Chirii	9,60
Total	207,18
Recuperări	2,28
Cost final	204,90

Chem. Eng. nr. 11, 1961, B.I.K.I., 22.VI.1961.

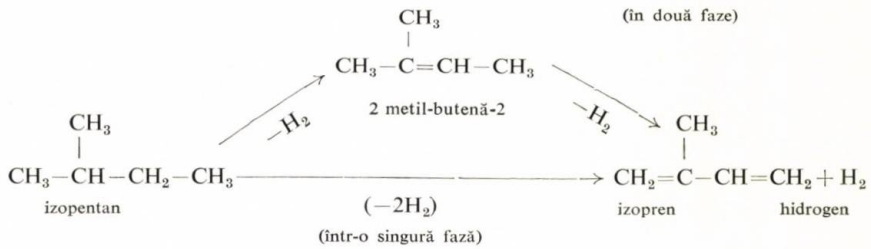
Consumurile specifice pentru o tonă de izopren fabricat conform acestui procedeu sînt date în tabela 1.

Preţul de cost al izoprenului rezultat prin acest procedeu este dat în tabela 2 pentru o instalaţie din S.U.A.

Preţul izoprenului în Franţa ar reveni deci la aproximativ 243 ruble/t (278 dolari/t). Aşadar participaţia materiilor prime intervine în preţul de cost cu 60% în S.U.A., şi numai cu 39% în Franţa.

Investiţiile necesare construirii unei instalaţii care funcţionează pe baza acestui procedeu sînt destul de scăzute, ele ajungînd pentru o instalaţie cu o capacitate de 40 000 t/an la 225 ruble/t/an (250 dolari/t/an).

Procedeul prin dehidrogenarea izopentanului

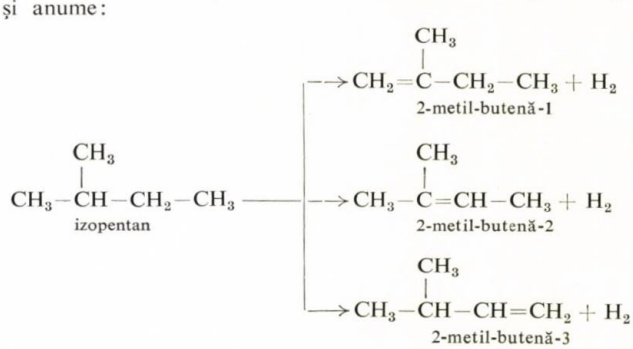


Acest procedeu a fost studiat primul şi s-au făcut eforturi deosebite pentru aplicarea lui în fază industrială. Dehidrogenarea izopentanului la izopentenă şi apoi la izopren sau, într-o singură fază, de la izopentan direct la izopren este întru totul asemănătoare cu procedeul de fabricare a butadienei prin dehidrogenarea butanului în două faze sau într-o singură fază (procedeul H o u d r y).

Experienţa acumulată în procedeul de fabricare a butadienei prin dehidrogenarea butanului a fost folositoare pentru realizarea procedeului prin dihidrogenarea izopentanului. Chiar supracapacităţile de butadienă au permis ca, cu uşoare modificări în instalaţie, să se treacă la fabricarea izoprenului din izopentan.

Aşa cum la fabricarea butadienei se foloseşte fracţiunea C_4 din gazele de cracare, la acest procedeu se utilizează fracţiunea C_5 din care se poate realiza iniţial un amestec de 79% izopentan cu 17% izopentene, care, în final, duc la obţinerea unui amestec cu un conţinut de 46% izopren.

O dificultate a acestui procedeu şi care îl deosebeşte mult de procedeul de fabricare a butadienei este faptul că din izopentan prin dehidrogenare rezultă trei izomeri izopentenici, şi anume:



La fabricarea izoprenului se poate utiliza direct numai unul dintre acesti izomeri: 2-metil-butenă-2.

Acest procedeu prin dehidrogenare necesită temperaturi ridicate, ceea ce duce şi la degradarea unei părţi din şarje. Au loc astfel o serie de reacţii secundare din care rezultă şi piperilenă (pentadienă-1,3), care nu are încă nici o utilizare industrială.

La acest procedeu problemele de purificare şi coroziune nu sînt definitiv rezolvate, iar viaţa catalizatorului este scurtă.

Procedeul are şi o serie de avantaje, dintre care se menţionează:

— preţul redus al materiei prime;

— instalaţia se poate adapta atît la producţia de izopren cît şi la cea de butadienă, procedeul avînd deci o flexibilitate deosebită;

— se poate folosi ca materie primă nu numai izopentan, ci şi un amestec de izopentan cu *n*-butan şi se obţine astfel atît izopren cît şi butadienă printr-o producţie concomitentă;
— se obţine un izopren foarte pur (99,5%).

Un dezavantaj al acestui procedeu în condiţiile actuale constă în faptul că purificarea prezintă greutăţi tehnice.

În concluzie, analizele tehnico-economice arată că prin acest procedeu preţul izoprenului rezultat se va putea reduce între 159 şi 240 ruble/t (176—265 dolari/t), fiind deci cel mai scăzut preţ al izoprenului din toate procedeele menţionate.

Procedeul prin dimerizarea propenei

Procedeul se bazează pe următoarele scheme de reacţie:

$$\underset{\text{propilenă}}{CH_3-CH=CH_2} \xrightarrow{\text{dimerizare}} \underset{\text{2-metil-pentenă-1}}{CH_2=\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}-CH_2-CH_2-CH_3} \xrightarrow{\text{izomerizare}}$$

$$\underset{\text{2-metil-pentenă-2}}{CH_3-\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}=CH-CH_2-CH_3} \xrightarrow{\text{piroliză}} \underset{\text{izopren}}{CH_2=\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}-CH=CH_2} + \underset{\text{metan}}{CH_4}$$

Polimerizarea propenei este folosită în industria petrolului în care propilena se foloseşte la producerea benzinei polimer (trimer şi maximum tetramer). Această experienţă este folosită pentru realizarea acestei polimerizări mai limitate, dimerizarea, care este însă mult mai greu de realizat, întrucît reacţia nefiind prea eficace, trebuie acordată o grijă deosebită treptei de piroliză ca să nu rezulte acetilenă; dacă totuşi rezultă acetilenă, cantitatea trebuie să fie minimă şi îndepărtată imediat, pentru a nu rămîne nici un fel de urmă, care la faza de polimerizare a izoprenului ar produce dificultăţi.

Studiul cercetării catalizatorilor, pentru conversia unor metilpentene în izopren, nu este încă definitivat. S-a constatat că acidul bromhidric, în concentraţie slabă, a îmbunătăţit mult eficacitatea reacţiei de cracare, ducînd la un randament mai mare de izomeri utilizabili şi la un minimum de reacţii secundare. S-a reuşit totodată să se scadă temperatura de cracare şi, prin aceasta, să se elimine formarea de acetilenă.

Demetanizarea 2-metil-pentenei-2 s-a putut realiza fără dificultăţi.

Tabela 3

PREŢUL DE COST AL IZOPRENULUI REZULTAT PRIN DIFERITE PROCEDEE

Procedeul	Ruble/t	Dolari/t
Acetilenă şi acetonă	300	330
Metiletilcetonă şi formaldehidă	355	396
Izobutilenă şi formaldehidă	238—317	264—352
Dehidrogenarea izopentanului	159—240	176—265
Dimerizarea propilenei	257—270	286—300
Pentru comparaţie:		
Butadienă	257—270	286—300

Chemical Eng. Progress nr. 5, 1961, p. 41—43.

La dimerizarea propilenei rezultă o serie de produse dintre care singurul rentabil — pentru utilizarea sa ulterioară la fabricarea izoprenului — este 2-metil-pentena-2. Toţi ceilalţi izomeri trebuie transformaţi în acest produs.

În concluzie, producţia de izopren cere o metilpentenă specifică, şi din această cauză randamentul final nu depăşeşte 50%.

Concernul «Scientific Design» a realizat un sistem de catalizator în fază de vapori, în locul celor solizi de tip acid (oxid de aluminiu sau de siliciu etc.) şi a putut transforma astfel acest procedeu în procedeu continuu. Catalizatorul se poate recupera aproape în întregime.

Acest procedeu are perspective bune datorită:
— unor disponibilităţi mari de materie primă;
— costului redus al materiei prime;
— investiţiilor relativ reduse;
— obţinerii izoprenului de mare puritate.

Calculele economice arată că se va putea produce izopren prin acest procedeu la costuri mai mici decît cele ale butadienei. Îmbunătăţirea procedeului în domeniul randamentelor poate să-i aducă noi avantaje.

Astfel, concurenţa principală este între acest procedeu de dimerizare a propenei şi cel de dehidrogenare a izopentanului.

În prezent există sau sînt în curs de construcţie instalaţii pentru fabricarea izoprenului în opt ţări.

Capacitatea de producţie a unor fabrici dintre cele construite pînă în prezent este cuprinsă între 20 000 şi 40 000 t/an.

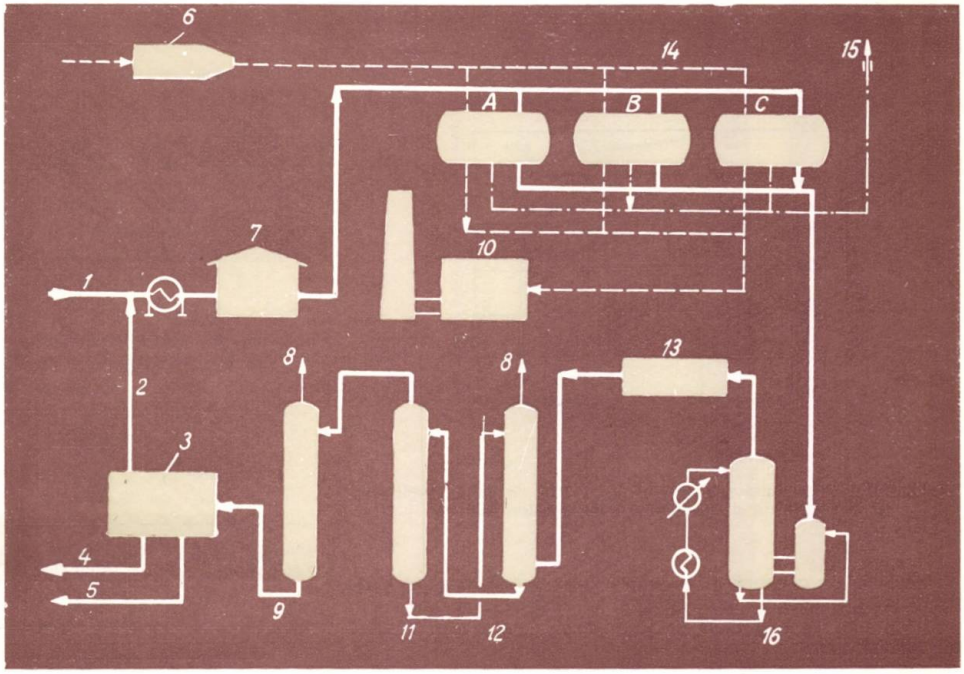


Fig. 2. Procedeul de fabricare a izoprenului prin dehidrogenarea izopentanului:
1 — alimentare cu C_5 proaspăt; *2* — recirculare; *3* — purificarea izoprenului; *4* — piperilenă; *5* — izopren; *6* — încălzitor cu aer; *7* — încălzitor de şarjă; *8* — spre combustibilul gazos; *9* — coloană de debutanizare; *10* — coloană de stripare; *11, 12* — coloane de absorbţie; *13* — compresoare; *14* — reactoare; *15* — evacuarea aerului; *16* — răcire bruscă.

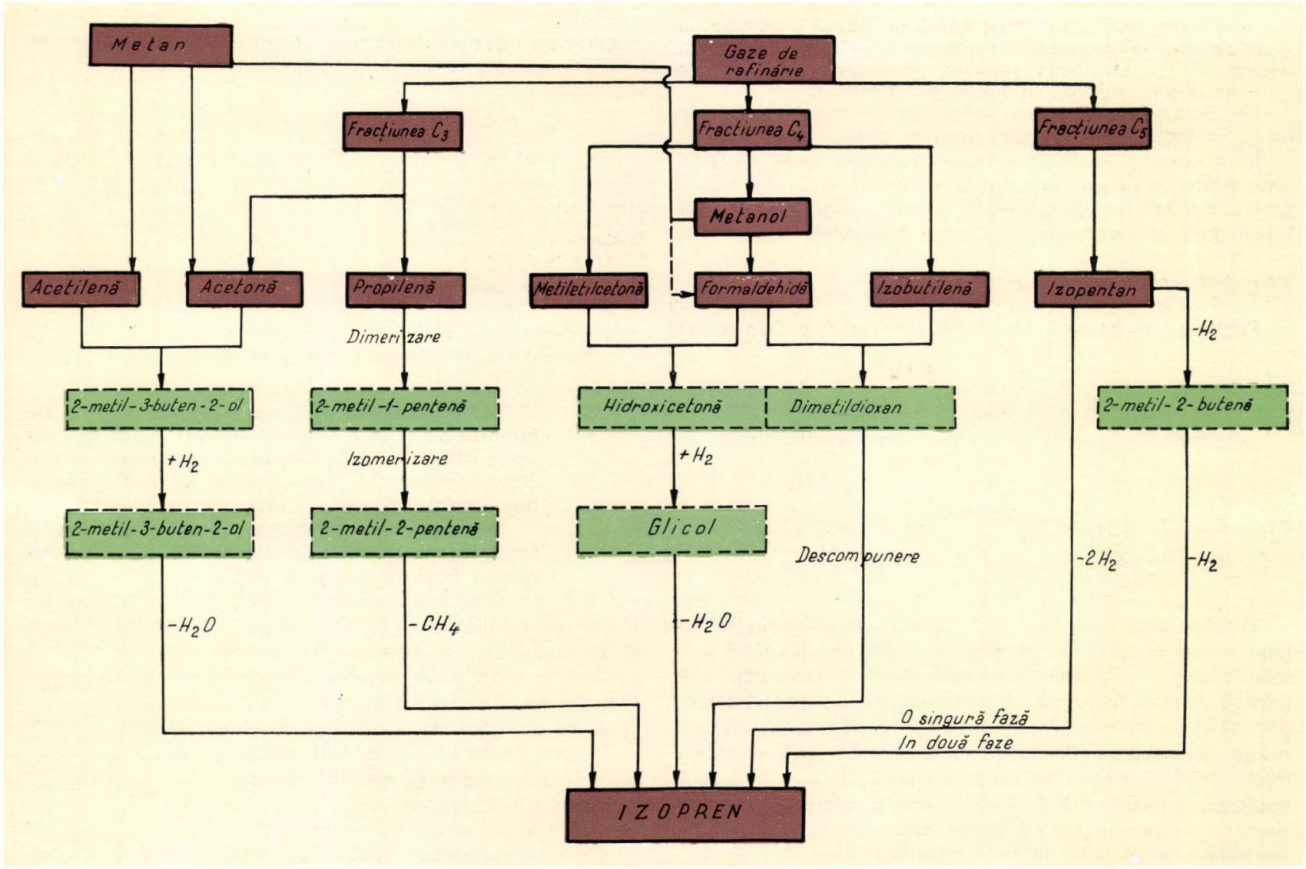


Fig. 3. Schema fabricării izoprenului prin diferite procedee.

Costul investițiilor specifice la fabricarea izoprenului variază între 270 și 365 ruble/t în țările capitaliste ale Europei și în Japonia și se ridică pînă la 900 ruble/t (1 000 dolari/t) în S.U.A.

Costul izoprenului fabricat prin procedeele prezentate sau acelea care se vor realiza în curînd este dat în tabela 3.

Fabricarea cauciucului poliizoprenic

Prin polimerizarea izoprenului în poziția 1,4-*cis* se obține cauciucul sintetic de tip poliizoprenic care are indici și calități foarte apropiate de cele ale cauciucului natural.

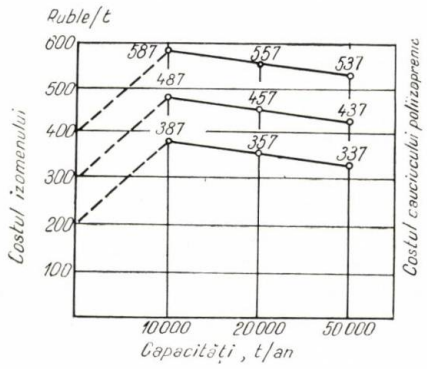


Fig. 4. Costul cauciucului poliizoprenic în funcție de prețul izoprenului și de capacitatea de prelucrare a instalațiilor, ruble/t.

Dacă se ia ca bază timpul de rulare a anvelopelor autofabricate din cauciuc natural egal cu 100, cele din cauciuc poliizoprenic reprezintă 89%, față de 49% cele din cauciuc butadienstirenic.

Tabela 4

COSTUL CAUCIUCULUI POLIIZOPRENIC ÎN FUNCȚIE DE PREȚUL IZOPRENULUI ȘI DE CAPACITĂȚILE DE PRELUCRARE (ÎN RUBLE/T)

Costul izoprenului	Costul cauciucului poliizoprenic		
	10 000	20 000	50 000
400	587	557	537
300	487	457	437
200	387	357	337

Kautschuk und Gummi nr. 9, 1961, p. 4.

Trecerea de la izopren la poliizopren se face prin operația de polimerizare, al cărei cost este dat, în funcție de capacitatea instalației, în tabela 4.

Așadar, costul cauciucului poliizoprenic rezultă din costul izoprenului (indiferent prin ce procedee se obține) plus costul polimerizării. Situația aceasta este prezentată după calcule

Tabela 5

PREȚUL DE COST AL TIPURILOR NOI DE CAUCIUC SINTETIC ÎN COMPARAȚIE CU CAUCIUCUL BUTADIENSTIRENIC (ÎN FRANCI NOI/T)

Cheltuieli	Tipuri de cauciuc			
	butadien-stirenic	polibuta-dienic	etilenă-propilenă	poliizo-prenic
Materiile prime	1 040	500	600	1 500
Polimerizarea	1 250	2 000	2 000	2 000
Total	2 650	3 500	2 600	3 500

Chimie et Industrie, nr. 6, 1960, p. 800.

făcute pentru S.U.A. în figura 4, iar după calcule franceze în tabela 5.

Deci, din preţul final al cauciucului poliizoprenic materia primă reprezintă 43%, iar polimerizarea 57%.

Perspectivele cauciucului poliizoprenic

Producţia de cauciuc poliizoprenic ca şi cea de cauciuc polibutadienic este în plină dezvoltare. În prezent sînt construite, sau în curs de construcţie, capacităţi de producţie de poliizopren în total de 83 000 t/an. Pentru anul 1965 producţia mondială de cauciuc poliizoprenic este apreciată — de revistele capitaliste — la circa 300 000 t, din care o treime reprezintă producţia ţărilor capitaliste, iar după treimi producţia ţărilor socialiste. Reiese importanţa deosebită ce se dă acestui nou tip de cauciuc în ţările socialiste.

Dinamica de dezvoltare a diferitelor sortimente de cauciuc sintetic a Uniunii Sovietice este dată în tabela 6.

Din această orientare puternică spre noile tipuri de cauciucuri poliizoprenic şi polibutadienic, care vor reprezenta în total peste 36% din producţia totală de cauciuc, rezultă şi o modificare substanţială a ponderii diferitelor materii prime utilizate pentru fabricarea monomerilor. Aceasta este prezentată în tabela 7.

În concluzie se poate sublinia că dezvoltarea instalaţiilor de poliizopren se face extrem de rapid în toate ţările industriale.

Tabela 6

DINAMICA ORIENTATIVĂ A SORTIMENTULUI TIPURILOR DE CAUCIUC SINTETIC, ÎN PROCENTE FAŢĂ DE CAPACITĂŢILE DE PRODUCŢIE

Tipul de cauciuc	Începutul celui de-al 3-lea cincinal	Începutul celui de-al 5-lea cincinal	1 ian. 1959	1 ian. 1966
Sodiu butadienic	100,0	69,0	50,0	—
Copolimeri de tip SKS şi SKMS	—	20,0	39,1	34,0
Cloroprenic	—	8,0	6,4	11,1
Butilic	—	1,0	0,3	4,9
Nitrilic	—	—	2,3	2,7
Poliizoprenic	—	—	—	23,6
Polibutadienic	—	—	—	12,6
Diverse cauciucuri şi latexuri	—	2,0	1,8	11,1
Total	100,0	100,0	100,0	100,0

N. P. Fedorenko. Ekonomika promîşlennosti sinteticeskih materialov, Moskva, 1961.

Tabela 7

DINAMICA BAZEI DE MATERII PRIME PENTRU FABRICAREA CAUCIUCULUI SINTETIC CONFORM CU CAPACITĂŢILE DE PRODUCŢIE, %

	1958	1959	Pînă la 1 ian. 1966
Alcool etilic	92,0	86,0	36,5
Acetilenă			
din carbid	7	6	—
din hidrocarburi gazoase	—	—	11,0
Butan normal	—	6,0	20,7
Izobutan	—	—	12,1
Izopentan	—	—	17,7
Alte materii prime	1	2	2
Total	100	100	100

N. P. Fedorenko. Ekonomika promîşlennosti sinteticeskih materialov, Moskva, 1961, p. 360.

Bibliografie

1. Fedorenko, N. P. În: Ekonomika promîşlennosti sinteticeskih, Moskva, 1961.
2. Friedstein, I. L. În: Himiceskaia promîşlennost «Izopren», 1958, p. 11—33 şi 54—56.
3. Borotkevici, B. S. În: Jurnal vsesoiuznovo himiceskovo obşcestva, D. I. Mendeleeva, nr. 1, 1961, p. 68—74.
4. Borotkevici, B. S. În: Jurnal vsesoiuznovo himiceskovo obşcestva, D. I. Mendeleeva, nr. 2, februarie, 1962, p. 172—180.
5. Anhorn, V. I. În: Chem. Eng. Progress, nr. 5, mai 1961, p. 41—45.
6. *** Revue de l'Industrie Française du Pétrole, nr. 10, 1959, p. 1 512—1 522.
7. *** L'Industrie du Pétrole, nr. 11, nov. 1959, p. 83—85.
8. *** Chemical Engineering, **68**, nr. 11 din 29 mai 1961.
9. *** B.I.K.I. 22 iulie 1961, p. 3.
10. *** Chimie et Industrie, nr. 6, iun. 1960, p. 800.
11. *** Rubber and Plastics Age nr. 10, oct. 1962, p. 1 091—1 102.
12. *** Revue Générale du Caoutchouc, nr. 6, iun. 1962, p. 899—925.
13. *** Kautschuk und Gummi, nr. 1, ian. 1961, p. 4.

O LUCRARE UTILĂ DE ECONOMIE DE RAMURĂ:

C. Pintilie:

Economia, organizarea şi planificarea industriei socialiste,

Bucureşti, Editura didactică şi pedagogică 1963, vol. I, II şi III

Lucrarea cuprinde cinci părţi grupate în trei volume.

Această lucrare reuneşte trei discipline: economia industriei, organizarea producţiei în întreprinderile industriale şi planificarea activităţii în ramurile şi întreprinderile industriale, cărora le corespund primele trei părţi ale lucrării ce o recenzăm. Ultimele două părţi (a IV-a şi a V-a) reprezintă aplicaţii practice ale teoriei disciplinelor menţionate.

Partea I (vol. I) «Economia industriei socialiste», 627 p., cuprinde nouă capitole, în care sînt tratate problemele generale specifice economiei industriei şi care, de regulă, se rezolvă de organele centrale ale conducerii acesteia.

În capitolul introductiv sînt tratate problemele privind obiectul cursului, baza teoretică şi metoda acestuia. Analizînd obiectul cursului, autorul precizează că principalul accent în analiza problemelor industriale îl pune pe cunoaşterea politicii noastre economice, pe problemele de economie concretă din întreprinderi şi ramuri.

Capitolul III se referă la structura pe ramuri a industriei în cadrul căreia se analizează două probleme mari: clasificarea ramurilor industriale şi structura acestora. Idei noi şi interesante în acest capitol sînt cele privind corelaţiile dintre ramuri, precum şi ramurile hotărîtoare ale dezvoltării industriei.

În capitolul IV, «Sistemul de conducere a industriei socialiste», autorul face încercarea — în mare parte reuşită — de a concentra într-un singur loc toate problemele teoretice şi practice ale organizării şi conducerii industriei pe ansamblul acesteia, precum şi în întreprinderi şi secţii industriale.

Următoarele capitole (V şi VI), respectiv: «Concentrarea, specializarea, cooperarea şi combinarea în industrie» şi «Repartizarea teritorială (geografică) a forţelor de producţie industrială», cuprind problemele organizării producţiei pe ansamblul industriei socialiste, iar capitolul VII se referă la baza de materii prime şi energetică a industriei.

Capitolul VIII tratează două mari probleme: fondurile fixe şi mijloacele circulante ale industriei socialiste. Abordînd problemele uzurii morale, autorul face demonstraţii interesante privind efectele dăunătoare ale celor două forme de manifestare a acesteia. Pe deplin justificată este şi dezvoltarea largă a căilor de accelerare a vitezei de rotaţie a mijloacelor circulante.

Partea a II-a (vol. II) «Organizarea producţiei industriale», 398 p., cuprinde cinci capitole în care se dezvoltă problemele organizării producţiei în întreprinderea industrială.

În capitolul X sînt analizate trăsăturile întreprinderilor industriale şi clasificarea acestora, structura de producţie a unei întreprinderi şi modul concret cum arată această structură.

Capitolul XI «Organizarea producţiei de bază în întreprinderea industrială» este capitolul cel mai important al părţii a doua a cursului, atît prin problemele abordate cît şi ca mărime.

Capitolul XII al cursului se referă la organizarea secţiilor auxiliare şi de deser-

vire, sau, după expresia autorului, organizarea spațiului frontului în producția de bază.

« Pregătirea producției » (capitolul XIII) analizează următoarele probleme: proiectarea produselor, stabilirea tehnologiei, pregătirea materială și lansarea în fabricație.

Ultimul capitol, XV, « Normarea muncii », cuprinde problemele comune atît ale activității ce se desfășoară în secțiile de bază, de deservire, precum și problemele normării muncii celor ce lucrează la pregătirea producției.

Partea a III-a (vol. II) « Planificarea, activitatea ramurilor și întreprinderilor industriale », 660 p., cuprinde opt capitole (XV-XXII) și se referă la planificarea activității ramurilor și întreprinderilor industriale.

În primul capitol al acestei părți (capitolul XV al cursului) sînt tratate problemele de bază ale planificării ramurilor și întreprinderilor industriale: conținutul activității de planificare, formele planificării, trăsăturile planului tehnic, industrial și financiar și metodica elaborării acestuia.

În următoarele capitole sînt tratate în ordine succesivă: planificarea producției, planul utilizării capacității de producție, planul dezvoltării tehnice, planul de muncă și salarii, planul de aprovizionare tehnico-materială, planul prețului de cost și reducerii acestuia, planul financiar și gospodăria socialistă a întreprinderilor industriale.

Un capitol foarte bine dezvoltat este cel ce se referă la planul utilizării capacității de producție, de asemenea, capitolul XIX, « Planul de muncă și salarii ».

Partea a IV-a (vol. III) « Calculații economice », 444 p., cuprinde 12 capitole de calculații, care, în general, corespund capitolelor anterioare ale cursului.

Partea a V-a (vol. III) « Lucrări practice complexe », 323 p., cuprinde cinci modele de lucrări practice complexe.

★

Concepută ca o lucrare de analiză multilaterală a industriei, autorul prezintă majoritatea problemelor legate în permanență de practică, astfel ca ele să poată avea o aplicabilitate în producție.

Fiecărui capitol din partea teoretică a cursului îi corespunde un capitol de calculații economice, modele matematice simple și complexe aplicate în producție.

De remarcat faptul că în prezentarea problemelor, autorul, după ce redă tezele de bază, arată totodată noile tendințe și perspectivele de dezvoltare în domeniul cercetat. Aceasta este o trăsătură pozitivă a cursului. Această metodă este extinsă și la ultimele două părți ale cursului, în cadrul cărora, o dată cu modelele de calculații și planurile de întreprindere folosite frecvent, se dau și modele care deocamdată nu se aplică, sau se aplică într-o măsură restrînsă în practică, dar a căror utilizare largă se prevede în viitor.

O trăsătură pozitivă importantă a cursului o constituie faptul că redă pe larg experiența pozitivă a țării noastre în domeniul economiei, organizării și planificării industriei, fără a neglija și experiența utilă a altor țări prietene și în primul rînd experiența Uniunii Sovietice. În preluarea acestei experiențe, autorul atrage atenția — de fiecare dată — asupra limitelor în cadrul cărora poate fi folosită această experiență.

Pe linia elementelor originale pe care le conține acest curs trebuie menționate — în primul rînd — lucrările practice complexe din ultima parte a cursului. Astfel de lucrări într-o astfel de structură se publică pentru prima oară în țara noastră, iar utilitatea acestora și pentru inginerii și pentru economiștii din întreprinderile noastre este de netăgăduit.

Cunoașterea temeinică a acestor lucrări practice și de către inginerii și economiștii din întreprinderi și organele centrale va contribui la creșterea eficienței muncii de conducere și de planificare și deci a întregii activități a întreprinderilor și ramurilor industriale.

Lucrările practice complexe constituie, fără îndoială, așa cum se exprimă autorul, puntea de legătură prin intermediul căreia teoria se leagă de practică, prin folosirea largă a calculului matematic.

Autorul folosește schițe, grafice, tabele și, în unele cazuri, concluzii rezumative, ceea ce ajută la înțelegerea și reținerea problemelor.

Pe lîngă aspectele pozitive arătate, lucrarea recenzată are și unele lipsuri, a căror înlăturare se cere într-o viitoare ediție.

Trebuie să constatăm, însă, că această lucrare se axează, în primul rînd, pe construcțiile de mașini, la fel ca și celelalte lucrări similare apărute, originale sau traduse. Este însă de mult cazul ca în cursurile și manualele de economie de ramură să-și găsească loc corespunzător și alte ramuri industriale importante și în primul rînd cele ale industriei chimice. Dezvoltarea pe care o are industria chimică în țara noastră, ca de altfel în toate țările industriale ale lumii, cere ca problemele ei specifice de economie, organizare și planificare să-și găsească mai mult loc în literatura economică, corespunzător importanței crescînde pe care o au. Or, atît în problemele teoretice din primele trei părți ale cursului cît și în lucrările practice complexe, autorul nu părăsește decît în foarte puține cazuri domeniul construcțiilor de mașini. Este adevărat că în calculațiile economice sînt date și exemple din industria chimică, dar aceasta este cu mult prea puțin.

În dorința de a prezenta problemele într-un mod cît mai complet, în unele capitole ale cursului se observă unele interferențe și paralelisme cu alte cursuri, cum ar fi cele de economie politică, planificarea economiei naționale și statistică. Ne referim îndeosebi la capitolele III, IV, V și VIII din partea I, precum și la capitolele XVI, XVIII, XIX și XXI din partea a III-a a cursului.

Există, de asemenea, și unele repetări între diferitele capitole din curs, prin reluarea acelorași probleme. Astfel de repetări există între primele trei capitole, precum și între capitolele IX și X.

O altă lipsă a cursului o constituie inconsecvența autorului și simbolizarea unor indicatori economici de calcul și unele greșeli în calculele matematice din partea a IV-a a cursului.

În curs există și unele capitole a căror tratare este sub nivelul general al acestuia. Ne referim la capitolul IV, în cadrul căruia partea referitoare la atribuțiile serviciilor funcționale se limitează la o rezumare a regulamentelor de funcționare a întreprinderilor industriale. De asemenea, capitolul XIV, « Normarea muncii », este mai puțin reușit decît celelalte. Capitolul XVIII, « Planul dezvoltării tehnice », este prea încărcat cuprinzînd o problemă care nu este legată organic de el. Ne referim la rezervele interne, productive, care ar fi trebuit să fie dezvoltate într-un capitol separat din curs, date fiind importanța și actualitatea acesteia.

În curs, există și unele omisiuni, formulări greșite, incomplete, ca și unele afirmații inexacte. Unele dintre acestea, cele mai importante, au fost rectificate de autor în erata de la sfîrșitul volumului III, care se referă la întregul curs. Altele, însă, au rămas nerectificate. Astfel, la p. 62, vol. I, legea economică fundamentală a socialismului este redată incomplet, nearătîndu-se scopul acesteia; la p. 109, vol. I, în explicarea factorilor fundamentali care au determinat industrializarea socialistă a țării noastre, autorul omite pe cel mai important: relațiile socialiste de producție. De asemenea, formula de calcul al normei de timp de la p. 367 și 369, vol. II, este necorespunzătoare, deoarece elementele componente ale formulei nu se însumează toate la valori unitare pe norma de timp. Unele dintre ele se iau în calcul într-un anumit procent (timp de pregătire-încheiere, timp de deservire etc.).

În concluzie, cursul de « Economie, organizare și planificare a industriei socialiste » reprezintă un aport însemnat în literatura economică de specialitate.

O astfel de lucrare este utilă nu numai studenților ci și cadrelor de ingineri și economiști care lucrează în producție.

P. IOAN și P. BĂNĂȚEANU

Noutăţi tehnico-ştiinţifice

Creşterea continuă a capacităţilor de producţie a instalaţiilor din industria chimică atît în vederea acoperirii cererilor crescînde ale produselor cît şi pentru reducerea continuă a cheltuielilor de industrializare se reflectă foarte caracteristic prin creşterea continuă a capacităţii vaselor de reacţie emailate. De unde pînă acum un deceniu capacitatea uzuală a vaselor emailate era de 3 000 l, vasele de reacţie de 6 000—12 000 l fiind fabricate şi utilizate foarte rar, capacitatea uzuală a acestora a crescut la 40 000 l, devenind o noutate reactoarele emailate de 80 000 l.

Principalii consumatori ai unor asemenea utilaje sînt industria polimerilor şi a produselor chimice de bază, iar în ultimul timp şi industria de medicamente, la care, prin creşterea capacităţii şarjelor, se realizează o importantă reducere a manoperei.

Presiunile de lucru impuse de industria polimerilor au determinat dimensionarea acestor reactoare la presiuni de regim de 15—30 at. Pentru presiuni de 45 at, capacitatea vaselor emailate este limitată la 18 000 l, ea variind invers proporţional cu presiunea.

În afara stratului de email, care limitează totuşi domeniul de utilizare a reactoarelor în ceea ce priveşte temperatura, în ultimii ani s-au realizat la reactoare pelicule de protecţie ceramice de tipul nuceritului. Reactoarele protejate cu asemenea pelicule pot suporta temperaturi de pînă la 700°C. Aceste pelicule se realizează în condiţii similare cu cele de email, cu deosebirea că în faza finală de tratament termic are loc un proces de cristalizare a peliculei, care imprimă acesteia o rezistenţă mai bună la abraziune şi la şocuri mecanice. Din acest motiv peliculele ceramice au început să fie larg utilizate la căptuşirea reactoarelor şi, în special, a agitatoarelor în condiţii puternice de coroziune, de temperaturi înalte sau cînd intervin simultan fenomene de coroziune şi de abraziune, deşi costul unor asemenea utilaje este mai ridicat cu circa o treime faţă de cele emailate, în cazul agitatoarelor, şi cu două treimi, în cazul reactoarelor.

Industria chimică modernă necesită temperaturi şi presiuni din ce în ce mai ridicate, precum şi condiţii de coroziune din ce în ce mai severe, astfel încît în perspectiva apropiată se întrevede o largă utilizare a peliculelor ceramice de protecţie pentru reactoare.

Un nou procedeu pentru separarea gazelor cu ajutorul unor membrane semiimpermeabile din teflon a început să fie aplicat la nivel de instalaţie-pilot. După calculele preliminare făcute, în cazul separării heliului din gazele naturale în care acesta există, costul separării nu depăşeşte 50% din cel realizat prin oricare dintre metodele de difuziune cunoscute.

Alegerea teflonului la confecţionarea membranelor semipermeabile prezintă, în afara faptului că acest material este practic inert din punct de vedere chimic, şi avantajul unei bune rezistenţe mecanice într-un larg domeniu de temperatură.

Cercetătorii laboratorului de reacţii nucleare din cadrul Institutului unificat de cercetări nucleare de la Dubna au reuşit să sintetizeze izotopul cel mai greu al elementului 102, avînd masa atomică 256.

Viaţa acestui izotop este de 8 s. El a fost obţinut prin iradierea uraniului-238 cu un flux puternic de ioni de neon. Această realizare a fost posibilă datorită intensităţii excepţional de mare a fluxului de ioni accelerati, care a fost realizată cu ajutorul acceleratorului ciclic de particule instalat la Dubna. Acest accelerator de particule este în momentul de faţă cel mai puternic din lume. Cu ajutorul lui s-au obţinut peste 700 atomi din elementul 102, care după opt secunde s-au dezagregat în particule alfa şi nuclee din elementul 100.

Un rezultat interesant al sintezei noului element constă în faptul că perioada de înjumătăţire este de multe zeci de ori mai mare decît cea rezultată din calculele efectuate de institutul Lawrence din California.

Noul izotop a fost realizat de un colectiv de savanţi sovietici alcătuit din E. Doneţ, V. Scegolev şi V. Ermakov, conduşi de academicianul G. Flerov.

Pentru distrugerea completă a detergenţilor din apele menajere de tipul alchilbenzensulfonaţilor, care nu pot fi degradaţi pe cale biologică uzuală, s-a pus la punct un nou procedeu. Acesta constă din filtrarea lentă a apelor reziduale, prin trecerea acestora peste un sol argilos, în aşa fel încît timpul de staţionare la suprafaţa solului să fie îndeajuns de lung, pentru ca în apă să se dezvolte bacterii aerobe. Prin acest procedeu s-a reuşit să se distrugă şi insecticide de tipul 2,4-D şi 2,4,5-T.

Chimia elementelor «zerovalente» este în continuă dezvoltare. Nu a trecut un an de zile de cînd oamenii de ştiinţă au comunicat posibilitatea de combinare a xenonului cu fluorul, pentru ca această reacţie să genereze un nou cîmp de cercetări. Recent au fost publicate noi date în legătură cu chimia xenonului. Astfel, prin hidroliza hexafluorurii de xenon cu hidroxid de sodiu s-a obţinut un perxenat stabil în care xenonul este octavalent. Perxenatul obţinut se descompune în mediu acid. În apă, perxenatul se dizolvă cu uşurinţă, formînd o soluţie alcalină puternic oxidantă. La temperaturi de peste 300°C, sarea se descompune, formînd oxigen, xenon şi sodiu. Analizele preliminare efectuate au dus la următoarea formulă posibilă: $Na_4XeO_6 \times xH_2O$. În afara metodei de obţinere a perxenatului prin hidroliza hexafluorurii de xenon în mediu alcalin, acest compus a fost obţinut şi prin barbotarea de ozon într-o soluţie slab alcalină, conţinînd xenon hexavalent.

O instalaţie industrială pentru fabricarea directă a acidului acetic prin oxidarea unor fracţiuni petroliere uşoare a fost pusă în funcţiune în cursul acestui an. Oxidarea unor fracţiuni petroliere pentru obţinerea acidului acetic este cunoscută de acum două decenii, numai că prin acest procedeu, care foloseşte drept catalizator permanganatul de potasiu, randamentele în acid acetic erau limitate, obţinîndu-se paralel acizi superiori şi oxiacizi. Noua instalaţie care duce în principal la obţinerea acidului acetic, cu formare, ca subproduse, de acid formic, propionic şi succinic, constă în oxidarea hidrocarburilor uşoare la temperaturi ridicate, în fază lichidă cu aer sub presiune.

Oxidarea are loc într-un reactor în formă de coloană, astfel concepută încît permite realizarea unui amestec eficace între cele două faze, precum şi o bună reglare a temperaturii, ţinînd seama de faptul că reacţia este puternic exotermă.

Produsele gazoase ce ies din reactor sînt răcite la temperatura ordinară, pentru condensarea majorităţii fracţiunilor volatile, şi apoi răcite sub 0°C, pentru a recupera hidrocarburile neoxidate. După separarea acestora din urmă gazele reziduale sînt evacuate în atmosferă.

În ceea ce priveşte produsele lichide ce ies din reactor, acestea sînt separate de apă prin distilare azeotropă, iar acizii acetic, formic şi propionic sînt separaţi prin noi distilări. În funcţie de condiţiile de lucru ale instalaţiei de oxidare, din aceeaşi materie primă se pot obţine, după nevoie, proporţii diferite din cei trei acizi. În anumite condiţii se poate obţine şi acid succinic în stare solidă.

Instalaţia menţionată funcţionează în proces continuu şi este comandată de la un panou central, care înregistrează în mod continuu parametrii din 120 de puncte diferite. Acidul acetic fabricat corespunde calităţii farmaceutice. Căldura de reacţie rezultată în timpul oxidării este recuperată şi folosită la obţinerea aburului necesar coloanelor de distilare a acizilor rezultaţi.

În acest an s-a construit o instalaţie pentru extracţia fenolilor şi crezolilor din produse petroliere reziduale.

Procedeul folosit constă în oxidarea soluţiilor alcaline epuizate, care sînt folosite în rafinării pentru extracţia compuşilor cu sulf din anumite fracţiuni petroliere. Oxidarea în mediu alcalin are ca scop eliminarea impurităţilor.

După această operaţie are loc neutralizarea soluţiei cu bioxid de carbon cu obţinerea unui amestec de compuşi fenolici care sînt supuşi unei separări prin fracţionare. Printre caracteristicile importante ale procedeului trebuie menţionată şi extracţia lichid—lichid, care permite extragerea din apele reziduale a compuşilor fenolici înainte de evacuarea acestora.

Soluţiile alcaline folosite la spălarea benzinei obţinute prin cracare catalitică pentru separarea mercaptanilor antrenează şi fenolii existenţi sub formă de fenolaţi de sodiu. Mercaptanii dizolvaţi supuşi în mediu alcalin unei oxidări duc la formarea unor disulfuri care se prezintă sub forma unui lichid uleios, care se separă în soluţia apoasă, rămînînd numai fenolaţii.

Disulfurile astfel separate sînt arse cu formare de bioxid de sulf, care este valorificat, iar soluţia apoasă de fenolaţi este trimisă la neutralizare într-o instalaţie ce funcţionează în contracurent cu gaze de ardere, conţinînd bioxid de carbon. Acesta neutralizează excesul de alcalii din soluţie şi separă fenolii şi crezolii sub forma unui strat uleios. Compoziţia gazelor de ardere şi debitul de combustibil în arzătorul care le produce sînt riguros controlate şi reglate automat, pentru ca în soluţia alcalină tratată proporţia de carbonat şi bicarbonat ce rezultă să fie astfel încît solubilitatea crezolilor în aceasta să fie minimă. Stratul uleios de fenoli şi crezoli rezultat este separat prin decantare şi supus unei fracţionări. Stratul apos de bicarbonat şi carbonat de sodiu ce mai conţine încă 2—6% din compuşii fenolici iniţiali este tratat într-o instalaţie de spălare cu solvenţi pentru recuperarea acestora.

Prin înlocuirea grafitului cu oţel inoxidabil ca material de construcţie a utilajelor la fabricarea acidului superfosforic a fost posibilă ridicarea concentraţiei acestuia de la 76 la 80%. În noile instalaţii confecţionate din oţel inoxidabil randamentul de recuperare a anhidridei fosforice este de 99,7%.

În seria fibrelor sintetice de tip poliamidic au început în ultimii ani cercetări extinse în vederea obţinerii unor monomeri cu mai puţin de şase atomi de carbon în moleculă. În acest sens au apărut primele publicaţii cu privire la polimerizarea alfapirolidinonei pentru obţinerea de Nylon-4. De asemenea, s-au făcut cercetări şi pentru obţinerea de Nylon-3. Deşi metodele preconizate nu sînt încă complet puse la punct pentru a putea fi industrializate, fibrele obţinute prezintă proprietăţi foarte interesante. De exemplu, fibra pe bază de poli-4,4-dimetilazotidionă se caracterizează printr-o foarte bună rezistenţă la oxidare, precum şi prin faptul că nu se îngălbeneşte la încălzire. De asemenea, s-a realizat vopsirea acestor fibre folosind dispersii de coloranţi.

Un nou procedeu de regenerare a clorului din acidul clorhidric rezidual, care duce paralel şi la obţinerea unor oxizi de crom de înaltă puritate, a fost recent pus la punct. Acest procedeu se bazează pe reacţia dintre acidul clorhidric rezidual şi trioxidul de crom brut cu formarea clorurii de cromil. Această clorură este purificată prin distilare, pentru a elimina impurităţile existente în trioxidul de crom brut. Clorura de cromil distilată este descompusă în prezenţa luminii, cu formare de clor gaz şi un amestec de oxizi de crom. Realizarea acestui proces în două faze permite obţinerea unor randamente înalte la fiecare fază. Astfel, clorura de cromil se formează cu un randament de peste 98% faţă de trioxidul de crom brut. Reacţia are loc la temperatura de 40°C. Reacţia de descompunere a clorurii de cromil sub acţiunea luminii are loc la temperatura de sub 300°C.

Reacţia dintre acidul clorhidric şi oxidul de crom brut dizolvat în clorura de cromil are loc într-un vas emailat. Amestecul este recirculat în tot timpul reacţiei printr-un schimbător de căldură, care preia căldura de reacţie. În masa de reacţie se adaugă o mică cantitate de acid sulfuric care are un efect catalitic. Din reacţie rezultă două straturi: clorura de cromil şi apa. Faza apoasă reţine numai 1—5% din cantitatea de acid clorhidric introdusă în reacţie. Stratul de clorură de cromil separat este supus distilării şi apoi descompunerii într-un reactor emailat.

Alfa-olefinele pot fi preparate din parafine şi polimerizate cu formare de mai puţine subproduse prin folosirea unor noi catalizatori. Dintre aceştia trialchilboranii au rolul de a izomeriza olefinele cu dublă legătură neterminală, în alfa-olefine. Acest fenomen deschide noi perspective în utilizarea parafinelor, întrucît olefine cu dublă legătură neterminată sau diolefine se pot obţine cu uşurinţă prin dehidrogenarea catalitică a parafinelor, ori prin halogenarea şi dehidrohalogenarea parafinelor. Pentru polimerizarea alfa-olefinelor se foloseşte un complex alcătuit dintr-o halogenură de alchilstaniu şi triclorură de aluminiu, obţinîndu-se polimeri foarte utili ca lubrifianţi. Rolul halogenurii de alchilstaniu este acela de a modera aciditatea clorurii de aluminiu şi de a evita în consecinţă reacţiile secundare şi de depolimerizare care apar în procesele de polimerizare.

La obţinerea nitroparafinelor, randamentul de nitrare poate fi îmbunătăţit cu 15% prin folosirea razelor gama. Astfel, în cazul nitrării propanului, dacă acesta este expus în fază lichidă unei radiaţii timp de 40—50 ore înainte de reacţie, randamentul de nitrare creşte de la 27%, maximul atins fără iradiere, la 31%.

Un alt factor care contribuie la îmbunătăţirea randamentelor de conversie a acidului azotic în prepararea nitroparafinelor îl constituie prezenţa oxigenului în reacţie.

Astfel, prin adiţia de oxigen la amestecul de reacţie gradul de conversie al acidului azotic creşte la 36%, iar prin folosirea combinată de oxigen şi iradiere, gradul de conversie creşte la 39%. Cercetări efectuate prin înlocuirea oxigenului cu clor au dus la concluzia că acesta din urmă constituie un inhibitor de reacţie, ducînd la un grad de conversie al acidului azotic de numai 23%.

RECENZII

D. MOŢOC:
Microbiologie industrială. Editura tehnică, Bucureşti, 1962, 423 p.

Dezvoltarea deosebită a microbiologiei după al doilea război mondial s-a datorat apariţiei unei noi ramuri industriale, aceea a antibioticelor. Importanţa proceselor microbiologice în industria alimentară şi industrii înrudite a fost de mult stabilită, şi industriile fermentative au cunoscut cu mulţi ani în urmă o dezvoltare rapidă. Deşi procedeele de sinteză chimică au apărut în concurenţă cu cele fermentative, şi astăzi încă pentru unele produse chimice de primă importanţă industrială ponderea mare o au procedeele fermentative: cum sînt cele pentru obţinerea alcoolului etilic sau acidului acetic. Lista produşilor chimici obţinuţi pe cale fermentativă, care mai cuprindea glicerina şi acetona, acizii lactic şi citric, fumaric şi gluconic, diverşi alcooli etc., a fost întregită cu vitamine din diverse grupe şi, în final, cu antibiotice. Succesele strălucite obţinute de antibiotice au justificat eforturile continue depuse în toate ţările pe tărîmul microbiologiei.

În « Microbiologia industrială » sînt prezentate la un nivel superior multiplele probleme ale morfologiei, fiziologiei şi proceselor biochimice ale microorganismelor. După cum arată şi titlul, un prim obiectiv al autorului a fost şi prezentarea aplicării industriale a proceselor biochimice ale microorganismelor. Bazată pe un material documentar foarte bogat, lucrarea cuprinde toate aspectele amintite şi este adresată specialiştilor care lucrează în industrii fermentative (produse alimentare, antibiotice etc.) Pentru a completa cunoştinţele teoretice ale acestora şi pentru o mai bună înţelegere a proceselor biochimice ce au loc la aplicări industriale, în carte s-a acordat o atenţie deosebită morfologiei microorganismelor şi o dezvoltare deosebită fiziologiei lor.

Deşi aproape jumătate din lucrare este consacrată fermentaţiilor cu aplicări industriale, apare o notă oarecum discordantă cu titlul: procesele biologice ce au loc în fiecare caz, precum şi mecanismul chimic respectiv sînt expuse pe larg, în timp ce procedeelor industriale propriu-zise le este acordat un spaţiu mult mai restrîns. Deşi sînt expuşi unii parametri tehnologici principali ai diverselor fabricaţii, numai în unele cazuri apare o prezentare completă a fluxului tehnologic. Fără a se îndepărta mult de titlul lucrării era necesară prezentarea mai pe larg a fazelor principale şi mai ales a factorilor care influenţează asupra calităţii (şi cantităţii) producţiei. De asemenea, ar fi fost necesară şi prezentarea schemelor tehnologice pentru procedeele industriale, care lipsesc în totalitate. De aceea, unele procedee fermentative de primă importanţă industrială apar tratate mult prea succint.

Cu toate acestea, cartea reprezintă un material documentar valoros pentru cei ce lucrează în domeniul industriilor fermentative alimentare, chimice şi antibioticelor, deoarece sînt tratate multiple aspecte teoretice complexe ale problemelor microbiologiei industriale.

S. D. RAŞEEV şi C. D. IONESCU:
Reformarea catalitică. Editura tehnică, Bucureşti, 1962, 210 p.

Printre procesele de obţinere a benzinelor, reformarea catalitică a ocupat un loc important într-un timp foarte scurt, iar pentru următorii ani se prevede o dezvoltare deosebită. Reformarea catalitică reprezintă un proces complex de transformare a benzinelor medii şi grele sau a fracţiunilor lor înguste prin reacţii concomitente de dehidrogenare, de ciclizare, de izomerizare şi de hidrocracare, în benzine cu cifre octanice ridicate sau în concentrate de hidrocarburi aromatice mononucleare. Aceste reacţii au loc la temperaturi în jur de 500°C în prezenţa catalizatorilor de platină sau de oxizi metalici (oxizi de molibden sau de crom) depuşi pe un suport de alumină sau alumosilicat.

Prezentînd pe larg termodinamica reformării catalitice şi mai ales cinetica proceselor ce au loc, lucrarea, care are un caracter monografic, cuprinde date preţioase necesare proiectării. Sînt studiate influenţa temperaturii şi presiunii asupra echilibrului termodinamic pentru acele reacţii care, în condiţiile procesului, ating echilibrul sau se apropie de el.

Compoziţia materiei prime are un rol determinant asupra produselor rezultate din procesul de reformare catalitică; este subliniată influenţa diferitor constituenţi asupra calităţii produselor cît şi asupra randamentelor obţinute. Otrăvirea catalizatorului de diverse impurităţi ale materiei prime este arătată în mod deosebit.

Datorită depunerilor de cocs în cursul procesului şi a influenţei diverselor impurităţi din materia primă, activitatea catalizatorilor scade treptat. Regenerarea catalizatorului se face prin arderea cocsului la temperaturi de peste 500°C, dar activitatea catalizatorului nu revine la cea iniţială, ceea ce duce după un număr de regenerări la necesitatea înlocuirii lui.

Realizarea reformării catalitice în industrie cuprinde o serie de operaţii dintre care cele mai importante sînt: prefracţionarea materiei prime pentru a prelucra fracţiuni cu anumite limite de distilare; rafinarea, îndepărtarea impurităţilor care dezactivează catalizatorul (compuşi cu sulf şi cu arsen) prin hidrofinare (folosind hidrogenul rezultat din procesul de reformare), sau prin desulfurare electrostatică; reformarea în diverse condiţii de lucru în funcţie de catalizator, procedeu şi materie primă; separarea produselor rezultate de hidrogen şi hidrocarburi uşoare, care se recirculă, şi stabilizarea reformatului în coloane speciale de stabilizare. Pentru obţinerea hidrocarburilor aromatice acestea se separă din reformat prin mai multe metode: distilare azeotropă sau extractivă, extracţie cu dizolvanţi selectivi, cristalizare fracţionată etc.

În lucrare sînt abordate în mod special două probleme importante pentru proiectare, şi anume: calculul treptelor de reacţie în cazul catalizatorilor în strat fix şi în strat fluidizat, precum şi problema coroziunii în instalaţiile de reformare catalitică. Se arată efectul hidrogenului sulfurat şi al hidrogenului, care reprezintă agenţi corosivi periculoşi în condiţiile procesului, precum şi materialul de construcţie adecvat.

Ultima parte a cărţii este consacrată prezentării procedeelor aplicate în industrie pentru reformarea catalitică a benzinelor, descriindu-se modul de funcţionare a diverselor procedee. Sînt date în fiecare caz schema instalaţiilor, regimul tehnologic, randamentele în produse obţinute, durata de funcţionare a instalaţiilor pînă la regenerarea catalizatorului. Subliniind avantajele prezentate de fiecare procedeu, se arată ce calităţi de materii prime sînt indicate a fi prelucrate în fiecare caz şi ce produse finite se obţin. Procedeele de reformare catalitică sînt clasificate după modul în care se utilizează catalizatorul — în strat fix sau în pat fluidizat — arătîndu-se variantele adoptate în fiecare procedeu pentru regenerarea catalizatorului. Astfel sînt prezentate procedeele cu strat fix de

catalizator de platină (platformare), de oxizi de crom (termofor) sau de molibdat de cobalt (hiperformare), precum şi în strat fluidizat de oxizi de molibden (hidroformare). Procedeele regenerative — cele în care se regenerează continuu catalizatorul fără oprirea instalaţiei în acest scop — prezintă avantaje mari faţă de procedeele arătate, deşi cheltuielile de investiţii sînt crescute în acest caz. Se pot folosi materii prime cu puncte de distilare cuprinse între limite mult mai largi, iar randamentele în benzine sînt sporite, obţinîndu-se produse cu cifre octanice ridicate.

Procedeele semiregenerative întrunesc calităţile procedeelor regenerative şi avantajele celor neregenerative (investiţii reduse, utilaje mai simple, care permit o mare flexibilitate a procesului). Dintre acestea fac parte procedeele Sinclair-Backer, precum şi cele sovietice L—5, L—6, L—11, L—6/11. Se subliniază avantajele utilizării unuia sau altuia dintre procedeele sovietice în funcţie de calităţile materiei prime supuse reformării.

Sinteza făcută de autori la sfîrşitul cărţii este binevenită, scopul ei fiind acela de a servi pentru adoptarea unuia sau altuia dintre procedeele de reformare catalitică, ceea ce este deosebit de folositor pentru cei ce lucrează în acest domeniu.

Aparate şi instalaţii în industria chimică. Editura didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1962, 683 p.

Este neîndoielnic că aprofundarea problemelor de aparate şi instalaţii constituie o garanţie a formării unor tehnicieni competenţi în a conduce un proces tehnologic. Iată de ce iniţiativa Editurii didactice şi pedagogice de a publica un manual de aparate şi instalaţii în industria chimică este binevenită.

Capitolul I al lucrării cuprinde o trecere în revistă a unor noţiuni cu caracter general, cum sînt: procesul tehnologic, operaţia-tip, unităţile de măsură, dimensiunile, concentraţia soluţiilor, bilanţul de materiale, bilanţul de energie, randamentul de fabricaţie, producţia specifică, capacitatea de producţie. Considerăm că exemplificarea unor definiţii, ca randament, bilanţ de energie, capacitate de producţie, ar fi ajutat la înţelegerea acestor noţiuni.

Autorii acordă problemelor de hidraulică un capitol aparte. Aici sînt prezentate starea lichidă şi starea gazoasă a materiei, proprietăţile fizice fundamentale ale fluidelor, hidrostatica şi hidrodinamica.

Prezentarea unor aplicaţii practice ale variaţiei viscozităţii sau greutăţii specifice, şi concretizarea legii lui Bernoulli printr-un exerciţiu ar fi fost de un real folos.

În capitolul referitor la transportul lichidelor sînt descrise: sifonul, montejusul, pompele cu aer comprimat (mamut), injectoarele şi ejectoarele, pompele cu mişcări alternative, inclusiv elementele de calcul şi construcţie, pompele centrifuge, pompele rotative, conductele şi armăturile.

Capitolul IV este rezervat transportului materialelor solide. Autorii prezintă utilaje şi instalaţii de transport continuu şi discontinuu, dînd totodată elemente de calcul. Din grupa transportoarelor continue sînt descrise transportoare cu bandă, cu plăci, cu racleţi, elicoidale, oscilante, vibrante, pneumatice, suspendate, elevatoare. Dintre utilajele şi instalaţiile de transport discontinuu sînt descrise cărucioarele, vagoneţii şi electrocarele.

Transportul, comprimarea şi rarefierea gazelor fac obiectul unui alt capitol. Ar fi fost necesar ca autorii să facă o descriere mai amănunţită a compresoarelor. Descrierea aparatelor de mărunţire şi separare a materialelor solide ar fi cîştigat mult dacă autorii ar fi concretizat folosirea utilajelor specifice diverselor tehnologii chimice.

În capitolul VII al cărţii se fac consideraţii generale asupra dozării, manipulării şi depozitării materialelor.

În capitolul rezervat operaţiilor de amestecare, autorii descriu utilaje pentru amestecarea gazelor, amestecarea în mediu lichid şi amestecarea materialelor solide sub formă de pulberi, granule sau pastă.

Autorii se ocupă în continuare de operaţiile de separare a sistemelor eterogene, de problemele de transmitere a căldurii, de vaporizare, uscare, extracţie, distilare şi rectificare, sublimare şi cristalizare, absorbţie şi adsorbţie. Considerăm că la o serie de probleme, cum ar fi distilarea şi rectificarea, demonstraţiile teoretice ar fi putut fi însoţite de calcule practice. Un exemplu pozitiv în acest sens îl constituie metodologia excelentului manual «Operaţii şi utilaje în industria chimică» de prof. dr. Em. Bratu, membru corespondent al Academiei R.P.R.

Un capitol special este rezervat aparatelor specifice industriei de materiale plastice.

Autorii descriu apoi diverse tipuri de reactoare şi sobe de reacţie, dînd caracteristici constructive.

În ultimele capitole ale manualului, autorii trec în revistă problemele legate de obţinerea frigului în industria chimică, de fluidizare, coroziune, de reparare şi întreţinere a aparatelor în industria chimică.

P. BĂLULESCU şi V. MĂCRIŞ: **Prevenirea incendiilor.** Editura tehnică, Bucureşti, 1962, 388 p.

Problemele legate de prevenirea incendiilor constituie astăzi în ţara noastră o preocupare generală, avînd ca scop păstrarea şi apărarea avutului obştesc. Ca atare, orice publicaţie apărută în acest domeniu este binevenită, fiind un material documentar foarte folositor.

În această lucrare autorii au abordat problemele legate de cauzele care pot genera incendii, căutînd a da recomandările necesare pentru prevenirea incendiilor în diverse sectoare industriale, construcţii, transporturi, depozite etc. Deşi domeniile abordate sînt mult diferite şi foarte vaste, lucrarea nu reprezintă o trecere în revistă a diferitelor surse posibile de a provoca incendii, ci o analiză serioasă a cauzelor acestora.

După o prezentare generală, care cuprinde noţiunile de bază legate de fenomenele de ardere şi autoaprindere, sînt expuse caracteristicile unor materii prime şi produse finite importante, sub aspectul pericolului de incendiu. În carte sînt expuse în continuare pentru fiecare domeniu sau ramură industrială problemele legate de măsuri contra incendiilor. Un merit al autorilor este acela că au acordat o atenţie deosebită prevenirii incendiilor în industria chimică şi petrolieră, consacrînd acestui subiect aproximativ o jumătate din volumul lucrării.

Pentru industriile chimice sînt expuse pe larg problemele legate de incendiu atît pentru gazele industriale folosite sau produse (eventual lichefiate) în diverse unităţi industriale, cît şi pentru gazele combustibile, care necesită măsuri speciale. Pentru fiecare sector de producţie sînt studiate amănunţit cauzele care ar putea provoca incendii, uneori prezentînd succint şi procesul tehnologic pentru lămurirea problemelor. Trebuie subliniat faptul că, prin modul în care este analizată fiecare industrie chimică din punctul de vedere al p.c.i., autorii dovedesc o bună cunoaştere a specificului fiecărei fabricaţii din acest domeniu, precum şi a măsurilor ce trebuie luate.

Industria petrolieră prin specificul ei ridică probleme cu totul speciale din acest punct de vedere, deoarece materiile prime ca şi produsele finite sînt foarte uşor inflamabile. Autorii acordă o atenţie deosebită gazelor din industria petrolieră, avînd în vedere pericolul de incendiu foarte mare care apare în acest caz. De asemenea, problemele legate de transportul şi depozitarea produselor petroliere sînt analizate amănunţit, avînd în vedere rolul deosebit al măsurilor p.c.i. şi în acest caz. Pentru rafinării sînt analizate cauzele ce pot provoca incendii şi măsurile ce trebuie luate pentru a le preveni în diverse instalaţii: cuptoare tubulare, coloane de fracţionare, reactoare, schimbătoare de căldură etc., unde lichidele inflamabile se află la temperaturi ridicate.

«Prevenirea incendiilor» prin modul în care este prezentată interesează cercuri foarte largi: tehnologi şi cadre de conducere, operatori şi analişti, maiştri şi ingineri, proiectanţi şi constructori etc. Materialul expus serveşte pentru completarea cunoştinţelor fiecăruia, pentru a şti care sînt cele mai indicate măsuri de evitare a cauzelor incendiilor.

I. N. KITLER, I. A. LAINER: **Nefelinele — materie primă complexă pentru industria aluminiului.** Moscova, Metallurghizdat, 1962, 237 p.

Asupra folosirii nefelinelor ca materie primă pentru extragerea aluminei s-au publicat, în decursul ultimului deceniu, numeroase lucrări în diferite periodice de specialitate. S-a resimţit însă lipsa unei monografii unitare, care să prezinte sistematizat caracteristicile materiei prime, datele teoretice şi realizările practice în acest domeniu. Această lipsă este suplinită prin publicarea lucrării de faţă.

În lucrare, după o prezentare sumară mineralogică şi petrografică a principalelor zăcăminte de nefeline din U.R.S.S., sînt descrise procedeele de îmbogăţire şi tehnologiile de prelucrare a minereurilor şi a concentratelor obţinute în urma îmbo-

gătirii. În mod amănunțit este arătată tehnologia complexă de prelucrare a nefelinelor prin clincherizarea acestora cu var. Acest procedeu se aplică în prezent la Uzina de aluminiu din Volhov și la Uzinele de alumină din Pikalevsk, care prelucrează concentratele nefelinice din Kola, caracterizate printr-un conținut ridicat de oxid de aluminiu și alcalii. La baza expunerii se găsesc datele obținute la Uzina de aluminiu din Volhov, unde acest procedeu a fost aplicat pentru întîia dată la scară industrială.

Noile uzine de aluminiu, în construcție în Siberia răsăriteană și R.S.S. Armeană, vor prelucra de asemenea nefeline, diferite însă prin structura lor de concentratele din Kola. Pentru fiecare dintre aceste uzine a fost elaborată o tehnologie specifică descrisă și ea în lucrare.

În continuare sînt prezentate și alte procedee, printre care procedeul denumit hidrochimic (tratarea nefelinelor în autoclave cu soluții alcaline concentrate, la temperaturi ridicate, în prezență de var), procedeul de clincherizare cu sodă caustică și var pentru legarea silicei, ca $Na_2O.CaO.SiO_2$, și procedeul sulfuric.

Lucrarea se încheie prin expunerea unor indici tehnico-economici asupra procedeului complex de prelucrare a nefelinelor prin clincherizare.

În afară de tehnologia propriu-zisă de prelucrare a nefelinelor, lucrarea tratează aparatura specifică pentru această tehnologie, precum și aparatura modernă folosită în producția aluminei: cuptoarele cu pat fluidizat pentru clincherizarea nefelinelor și calcinarea aluminei; filtrele îngroșătoare; aparatele de leșiere tubulare; carbonizatoarele etc.

Fiecare capitol se încheie cu o bogată bibliografie.

G. ACKERMANN:

Einführung in die qualitative anorganische Halbmikroanalyse (Introducere în semimicroanaliza anorganică calitativă), VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1962, 1 vol. 150×210 mm cu 171 p. și 33 fig.

Semimicroanaliza anorganică calitativă s-a introdus din ce în ce mai mult în ultimii ani în practica analitică, înlocuind în parte metodele de lucru ale analizei calitative clasice, care sînt deseori mai anevoioase datorită faptului că necesită cantități de substanțe ce nu sînt totdeauna la îndemînă. În semimicroanaliză se lucrează cu cantități de substanțe care se găsesc între cele ale macroanalizei și microanalizei, deci această tehnică prezintă avantaje de economie de materiale și de timp față de macrometodele clasice ale chimiei analitice anorganice calitative, fără ca să intervină greutăți speciale în tehnica de lucru.

Lucrarea prof. G. Ackermann are scopul de a fi în primul rînd un îndreptar metodic și practic pentru lucrările cu cantități mici de substanțe efectuate de studenți, putînd fi consultată alături de alte cărți de analiză cantitativă.

Din cuprinsul lucrării se desprind mai multe capitole mari. Începutul îl formează prezentarea sticlăriei, ustensilelor și aparaturii folosite în semimicroanaliza calitativă. Acest instrumentar este descris destul de dezvoltat, deși într-o formă concisă, pentru ca cel care consultă lucrarea să se familiarizeze bine cu el, astfel încît să-și însușească mai ușor tehnica de lucru.

Deși tehnica de lucru aplicată în semimicroanaliză este foarte simplă, chiar pentru un începător, s-a rezervat acestei probleme un capitol important, ținînd seama de faptul că metodele de lucru nu sînt încă prea bine cunoscute. Datorită unei prezentări succinte, însoțite și de descrieri de demonstrații, tînărul analist face cunoștință cu operațiile fundamentale ale tehnicii de lucru a semimicroanalizei calitative: lucrul cu substanțe solide, lucrul cu substanțe lichide, încălzirea, separările de faze, schimbul ionic, dizolvarea, dezagregarea, lucrul cu gaze etc.

Recomandările foarte des întîlnite în aceste capitole oglindesc bogata experiență a autorului în domeniul semimicroanalizei calitative.

În introducerea capitolului de analiză calitativă se prezintă schemele generale ale separărilor de cationi pe grupe: grupa acidului clorhidric (grupa I), grupa hidrogenului sulfurat (grupa a II-a), grupa amoniacului (grupa a III-a), grupa sulfurii de amoniu (grupa a IV-a), grupa carbonatului de amoniu (grupa a V-a) și ultima grupă (grupa a VI-a). O serie de adnotări valoroase completează prezentarea acolo unde s-a considerat a fi necesar să se atragă atenția în mod deosebit sau să se facă anumite recomandări (de exemplu la grupa hidrogenului sulfurat).

În continuarea prezentării desfășurării separărilor de cationi s-au introdus în carte indicații pentru cercetarea comportării anionilor față de diferiți reactivi de grupe, scheme de separări de acizi ce conțin halogeni sau sulf și reacții de identificare pentru anionii cei mai uzuali.

Este însă binecunoscut faptul că separările clasice din chimia analitică au astăzi numai un rol secundar în practică, identificările efectuîndu-se mai ales cu ajutorul unor reacții speciale, între acestea predominînd analiza în picături și precipitările cristaline. Pentru a familiariza studentul cu aceste procedee, autorul a introdus în capitolul de analiză calitativă reacții speciale pentru identificarea cationilor și anionilor, îndrumîndu-se la alegerea lor după comunicările Comisiei IUPAC pentru reacții analitice și reactivi noi. Astfel, pentru fiecare dintre cei 38 de cationi și 21 de anioni, s-au ales în majoritatea cazurilor cîte două reacții speciale, de obicei cu reactivi organici. Prin modul de prezentare a acestor reacții, studentul se lămurește asupra mecanismului reacției dintre ion și reactiv, sensibilității (exprimată în exponentul sensibilității, pD) și condițiilor în care reacția se poate produce; descrierea identificării este însoțită de lista de reactivi necesari, cu indicarea concentrației respective.

Cei care doresc să se documenteze mai mult găsesc după fiecare descriere de reacție trimiteri la bibliografia de specialitate dată la sfîrșitul cărții, cu indicarea paginilor din lucrările respective.

Faptul că reactivii speciali și reacțiile speciale au permis analistului ca pe baza specificațiilor, respectiv selectivității lor, să identifice un ion în prezența unui număr de alți ioni a dus la simplificarea simțitoare a mersului separărilor de ioni din chimia analitică clasică. Prin folosirea reactivilor de grupă se poate stabili cu ușurință prezența elementelor din grupa respectivă, care, după separare, pot fi apoi identificate cu ajutorul reacțiilor speciale. Cu această problemă se încheie capitolul de analiză calitativă.

În finalul lucrării sînt prezentate liste de inventar necesar pentru efectuarea determinărilor semimicroanalitice, o listă de reactivi pentru reacțiile speciale, cu indicarea concentrațiilor cerute (respectiv a rețetei de preparare a acestora, cînd este cazul), o listă de hîrtii indicatoare neuzuale ce trebuie preparate în laborator (cu indicarea modului de preparare) și o bibliografie de circa 30 de lucrări fundamentale apărute în intervalul 1950—1960. Un index alfabetic bine sistematizat permite o consultare rapidă a lucrării.

Trebuie subliniat meritul autorului care, într-un număr limitat de pagini, a știut să prezinte un material bogat, ales pe baza unor criterii izvorîte din practică, și într-o formă clară, concisă și sistematică, astfel încît lucrarea corespunde cu totul scopului pentru care a fost elaborată, de a fi pentru studenți un îndreptar metodic și practic de semimicroanaliză anorganică calitativă.

K. RAUSCHER, J. VOIGT, I. WILKE și K. TH. WILKE:

Chemische Tabellen und Rechentafeln für die analytische Praxis (Tabele chimice și de calcul pentru practica analitică), ediția a doua îmbunătățită, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1962, 1 vol. 150×210 mm, cu 285 p., 1 diagramă și 3 tabele anexe.

Tabelele chimice și de calcul au fost elaborate cu scopul de a fi un auxiliar pentru chimistul analist în practica lui de laborator, la baza lor stînd experiența acumulată de colectivul de autori în decursul îndelungatei lui activități în acest domeniu.

Lucrarea cuprinde un număr foarte mare de tabele. Tabelele uzuale, cum sînt cele care conțin masele atomilor, ale grupelor de atomi și combinațiilor mai uzuale, sau tabelele cu factori de transformare a combinațiilor chimice, tabelele de echivalenți volumetrici, tabelele de indicatori, tabelele de densități și altele, sînt cît se poate de voluminoase și bine sistematizate. (În general, sistematizarea în cadrul tabelelor s-a făcut după ordinea alfabetică a elementelor, respectiv a combinațiilor, cînd era cazul.)

Foarte sugestiv redactată este tabela cu factorii de transformare a combinațiilor chimice. Încercarea de a scoate în evidență coloana de factori prin tipărirea ei pe un fond albastru ar fi putut fi adoptată și la alte tabele din carte. Întrucît a doua ediție a lucrării a fost pregătită în cursul anului 1961, s-au folosit ca bază pentru valorile numerice masele atomice internaționale publicate în 1957. De noile valori pentru masele atomice stabilite de Uniunea

Internațională de Chimie Pură și Aplicată (IUPAC) în 1961 și care au ca bază izotopul de carbon ^{12}C se va ține seamă la ediția a 3-a a cărții, care este în curs de pregătire. De altfel, pentru calculele analitice uzuale, diferențele între masele atomice folosite în carte și cele stabilite din nou sînt în majoritatea cazurilor lipsite de importanță. În mod orientativ s-a anexat lucrării o tabelă cu masele atomice stabilite de Comisia de mase atomîce din IUPAC, în 1961, la conferința de la Montreal.

Tabelele speciale au fost alese pe cît posibil după cerințele practicii analitice. Astfel, au fost incluse în carte tabele cu reactivi organici de precipitare, importanți pentru analiza anorganică, tabele cu indicatori pentru titrări complexometrice etc. Sînt prezentate calitățile de hîrtie utilizate în cromatografie și electroforeză, precum și caracteristicile unor rășini schimbătoare de ioni fabricate în Germania, cu indicarea corespondenților lor de alte proveniențe.

În afară de o serie de alte tabele, utile pentru orice chimist care lucrează într-un laborator analitic, cum ar fi tabele de constante de disociere și de descompunere, constante crioscopice și ebulioscopice, tabela pentru reducerea volumelor de gaze la condiții normale, tabelele de corecții barometrice, de puncte de transformare a unor substanțe ș.a. lucrarea mai conține tabele de unități de măsură chimice și fizico-tehnice, de constante și factori de transformare etc. Calculului numeric și calculului erorilor li s-a rezervat un spațiu editorial relativ mare față de volumul întregii lucrări. În final se dau tabele de logaritmi cu cinci zecimale, cărora li s-a anexat o tabelă de logaritmi și antilogaritmi cu patru zecimale, precum și o tabelă de interpolare pentru tabela de logaritmi.

Pentru a sprijini unificarea nomenclaturii chimice, s-a introdus în carte un extras după «Directivele pentru nomenclatura chimiei anorganice» apărute în 1959. Întrucît pînă la elaborarea prezentei ediții a lucrării «Tabelele chimice și de calcul pentru practica analitică» nu s-au publicat directive pentru nomenclatura chimiei organice, s-au indicat în carte numai substanțele de bază, respectiv denumirea grupelor funcționale, prefixele și sufixele unor grupe funcționale, precum și formulele și numerotarea cîtorva sisteme ciclice.

Poate ar fi fost util ca în lucrare să se fi introdus încă unele tabele, cum ar fi tabele de absorbanți pentru analiza de gaze, de amestecuri răcitoare, tabele de potențiale de semiundă ale unor combinații. De asemenea, considerăm că ar fi fost util să se arate prepararea unor soluții titrate și determinarea factorilor. Spațiul editorial necesar ar fi putut fi recuperat în parte renunțîndu-se la unele subcapitole sau reducîndu-le (de exemplu tabela cu numerele de masă ale unor elemente radioactive, tabela cu numele sau simbolurile învechite ale unor elemente, tabela cu numele latinizat al unor elemente).

Totuși, prin modul cum a fost elaborată, lucrarea corespunde scopului ei de a fi un bun auxiliar pentru chimistul în activitatea lui de analist.

STUDII ȘI CERCETĂRI DE CHIMIE nr. 3—4, 1962. Academia Republicii Populare Romîne

În cadrul studiului substanțelor cu acțiune anticanceroasă potențială, E. Cioărănescu și D. Răileanu comunică **sinteza unei serii de azot-iperite de tip uretanic și fosforamidic din clasa hormonilor sexuali, prin fixarea grupării $(ClCH_2CH_2)_2N-$ pe astfel de hormoni, naturali sau de sinteză.** Legătura dintre molecula hormonului și agentul de alchilare se face prin intermediul unei grupări uretanice sau fosforamidice. Studiul a fost efectuat în vederea obținerii unei măriri a acțiunii antitumorale și pentru a realiza un transport selectiv al azot-iperitelor. Ca hormoni inițiali au fost luați în considerație hexestrolul, stilbestrolul și testosteronul, sintetizîndu-se următoarele azot-iperite: *N,N,N'N'*-tetrakis (2-cloretil)-dicarbamat de hexestrol, *N,N,N',N'*-tetrakis (2-cloretil)-dicarbamat de stilbestrol, *N,N,N'N'*-tetrakis (2-cloretil)-difosforamidat de hexestrol și *N,N*-bis(2-cloretil)-carbamat de testosteron. De asemenea, au fost obținuți și uretanii fără halogeni corespunzători. Încercările farmaco-dinamice efectuate au arătat că substanțele sintetizate păstrează atît activitatea hormonală cît și cea citostatică a componentelor active din care au fost sintetizate.

P. Spacu și V. Voicu prezintă **rezultatele obținute la dozarea paladiului, sub forma combinațiilor complexe** $(PdPy_2J_2)$, $[PdPy_2(SCN)_2]$ și $(PdPy_4)(Cr_2O_7)$, **prin metode radiometrice, și anume titrarea radiometrică și titrarea radiometrică cu extracție.** Drept izotopi radioactivi s-au utilizat ^{109}Pd și ^{131}J. Titrarea radiometrică cu piridină și NaJ (complex $[PdPy_2J_2]$ a dat rezultate bune pentru soluții cu mai mult de 1 mg Pd, iar titrarea cu piridină și NH_4SCN (complex $[PdPy_2(SCN)_2]$) sau piridină și $K_2Cr_2O_7$ (complex $[PdPy_4][Cr_2O_7]$) pentru soluții cu mai mult de 2,5 mg Pd. Pentru a mări sensibilitatea metodei de dozare s-a procedat la extracția cu cloroform a complecșilor respectivi, din soluțiile lor apoase.

Continuînd cercetările asupra hidrolizei nitrililor, E. Angelescu și colaboratorii au studiat **hidroliza alcalină a cîtorva acetonitrili substituiți cu radicali alifatici cu catene lungi (C_8, C_{12} și C_{14}),** pentru a putea preciza mai bine influența lungimii radicalului normal asupra mersului hidrolizei. Comparînd valorile constantelor de viteză și ale energiilor de activare cu cele obținute în cazul acetonitrililor substituiți cu radicali cu catene mai mici, se constată că, în cazul nitrililor substituiți cu radicali alifatici cu catene lungi, masa moleculară a radicalului nu mai influențează constantele de viteză, acestea devenind sensibil egale, cu mici excepții. Totodată, energiile de activare prezintă în general valori mai mari în cazul radicalilor superiori.

În cadrul aceleiași tematici, E. Angelescu și colaboratorii prezintă **rezultatele obținute la studiul hidrolizei alcaline a unor alchilidenfenil-acetonitrili.** Se constată că nitrilii cu dublă legătură în poziția α au constante de viteză mult mai mari decît nitrilii saturați corespunzători, iar energiile de activare sînt în general mai mici pentru nitrilii cu dublă legătură.

Menționăm, de asemnea, lucrarea **«Efecte termice, respectiv date dilatometrice, referitoare la fenomenul de histerezis al turbidității în procesul de gelificare și revenire în sol la stearat de sodiu 0,1 molal»,** semnată de E. Angelescu și O. Hörer.

P. Spacu și colaboratorii publică **o metodă de separare a ytriului de lantan și ceriu, pe baza diferenței de solubilitate a clormandelaților respectivi.** Pentru realizarea unei separări cantitative s-au utilizat agenți de complexare (aminoacizi), care au favorizat trecerea totală în soluție, sub formă de complecși, a clormandelaților de ceriu și lantan. Rezultate foarte bune s-au obținut cu glicocol, fenilalanină și triptofan. Aceeași idee stă la baza unei metode pentru determinarea gravimetrică a ytriului, prezentată de colectivul de mai sus,

Gr. Popa și colaboratorii propun **un nou reactiv de precipitare pentru determinarea gravimetrică a Th (IV),** și anume sarea de sodiu a acidului β-naftol-azobenzen-4-sulfonic (orange II). Determinarea toriului în prezența uraniului, alături de care se găsește într-o serie de minereuri, se poate efectua pînă la raportul Th:U = 1:120.

În cadrul cercetărilor privind structura interfețelor, Y. Davidescu prezintă un **studiu al efectului sinergetic produs de prezența simultană a stearatului de magneziu și a unor alcooli asupra interfeței *o*-xilen/apă.** Rezultatele obținute duc la concluzia că prezența săpunului provoacă un pronunțat efect sinergetic asupra coborîrii tensiunii interfaciale, ecranînd totodată influența exercitată de alte adaosuri.

C. Hölszki și colaboratorii publică un **studiu al reacției de transalchilare în amestecurile de trimetil-benzeni și toluen, în prezența $AlCl_3$, în vederea obținerii de xileni.** Urmărind influența temperaturii, a concentrației $AlCl_3$ și a timpului de reacție asupra conversiei trimetil-benzenilor în xileni, s-a ajuns la concluzia că în condițiile cele mai adecvate, dintre cele studiate, se pot atinge conversii pînă la 66%

STUDII ȘI CERCETĂRI — ȘTIINȚE CHIMICE nr. 3—4, 1962. Academia Republicii Populare Romîne, Baza de cercetări științifice — Timișoara

Acad. C. Drăgulescu și colaboratorii studiază **dependența solubilității oxalaților dubli $K_2Be(C_2O_4)_2$, $Na_2Be(C_2O_4)_2 \cdot H_2O$, $(NH_4)_2Be(C_2O_4)_2$ de temperatură, de *p*H și de concentrația în Na_2SO_4 a soluției, precum și stabilitatea termică a produsului.**

Studiind halogenurile și pseudohalogenurile de 2-etoxi-6,9-diaminoacridină, C. Drăgulescu și I. Florea constată că prin tratarea lactatului de etoxidiaminoacridină cu halogenurile și pseudohalogenurile de potasiu se formează compuși cu diferite solubilități, unii fiind precipitate puțin solubile.

Aceiași autori analizează posibilitățile de titrare conductometrică a lactatului de 2-etoxi-diaminoacridină (Rivanol) cu iodură, sulfocianură, fero- și fericianură

de potasiu. Dozarea este posibilă numai cu fero- şi fericianură de potasiu.

În continuare sînt publicate **studii asupra metalocianurilor complexe de 2-etoxi-6,9-diaminoacridină.**

În ciclul « **Complecşi noi ai cadmiului din seria pirozolonică** », J. Dick şi A. Maurer studiază complecşi ai Cd^{2+} cu adenzi din seria pirozolonică, şi anume cu 4-amino-antipirina şi 4-metil-amino-antipirina. Dintre compuşii preparaţi se disting complecşi chelatici şi acvo-săruri.

Revista mai publică o nouă metodă, specifică pentru **dozarea antipirinei pe cale complexometrică,** de J. Dick şi I. Ristici. Metoda se bazează pe precipitarea antipirinei sub forma unui complex insolubil: tiocian-triantipirinferic. Metoda este indicată la separarea antipirinei de piramidon şi de alţi antipiretici uzuali.

În ciclul « **Asociaţia moleculară simplă şi combinată în amestecurile de melamină, amelidă, amelină şi acid cianueric,** C. Ostrogovich şi R. Bacaloglu comunică despre **determinarea cantitativă a acestor substanţe** cînd sînt prezente toate patru (eventual şi cu alte produse ce pot rezulta din uree prin termoliză).

Continuîndu-şi cercetările asupra oxazolonelor, M. Vanghelovici şi C. Demetrescu prezintă date asupra unor **noi hidrazide substituite, active, împotriva tuberculozei.** Toate hidrazidele substituite sintetizate conţin în molecula lor radicalul izonicotinoilic.

Aceiaşi autori, sintetizînd noi compuşi prin deciclizarea unor oxazolone, obţin derivaţi cu acţiune stimulatoare şi antihelmitică.

Th. Porsche publică un articol despre **determinarea acidului lactic cu lactat-dehidrogenază preparată din drojdie.**

Revista mai publică următoarele articole: « **Posibilitatea oxidării autotermice a metanolului la aldehida formică** » de I. Horescu; « **Unele proprietăţi şi comportarea în exploatare a unor refractare de şamotă obţinute printr-o singură ardere** » de R. Abramovici şi colaboratorii; « **Valorificarea deşeurilor industriale de carbonat de calciu precipitat** » de D, Becherescu; « **Contribuţii la cunoaşterea conţinutului în triptofan al boabelor de porumb supus acţiunii diferitelor tratamente** » de P. L. Mureşanu şi colaboratorii.

Cu ocazia celei de-a 60-a aniversări a acad. prof. dr. C. D. Neniţescu, revista publică un articol omagial.

HIMICESKIE VOLOKNA,
nr. 1 şi 2, 1963

R. S. Muromova, I. A. Şarapova: **Influenţa acidului tereftalic asupra vitezei de transesterificare a dimetiltereftalatului cu etilenglicol.** Studiind reacţia de transesterificare a dimetiltereftalatului cu etilenglicol la temperatura de 230°C, autorii au determinat atît acţiunea catalitică a acidului tereftalic, acetatului de zinc, apei şi acidului adipic asupra acestui proces cît şi influenţa lor reciprocă.

La această temperatură reacţia de transesterificare are loc şi în absenţa unor catalizatori.

Apa (11,7% mol) măreşte puţin viteza acestei reacţii. În schimb, acidul tereftalic şi acidul adipic (5,85% mol) o măresc de aproximativ două ori.

În prezenţa substanţelor amintite, reacţia aceasta este de ordinul întîi.

A. A. Temkina, G. V. Novikova: **Determinarea conţinutului de acetat de butilamină în caprolactamă topită.** Pentru obţinerea unor polimeri cu o anumită masă moleculară se folosesc de obicei unele adaosuri de stabilizatori. În cazul procedeului de polimerizare continuă şi de prelucrare a policaprolactamei se foloseşte acetatul de butilamină care conferă materialului în acelaşi timp şi o bună stabilitate termică.

O importanţă majoră în acest caz o prezintă determinarea cantităţii de acetat de butilamină în policaprolactamă în timpul procesului de obţinere a acesteia.

Autorii propun o nouă metodă pentru determinarea acestui stabilizator în mediul amintit, care se bazează pe titrarea stabilizatorului cu acid clorhidric în prezenţă de α-dinitrofenol.

A. Z. Griscenko, B. F. Dulski, O. V. Sahnenko, O. M. Şaman: **Dozarea automată a suspensiei de bioxid de titan în procesul de polimerizare continuă a caprolactamei.** Pentru matisarea ţesăturilor pe bază de policaprolactamă se foloseşte de obicei bioxidul de titan. Acesta este introdus, într-o cantitate determinată, sub formă de suspensie, în vasul de polimerizare continuă a caprolactamei, adică direct pe suprafaţa topiturii. O astfel de metodă de introducere a suspensiei se poate realiza numai cu ajutorul unor dozatoare automate.

În această lucrare se descrie în mod amănunţit un astfel de sistem de alimentare continuă, complet automatizat, care permite menţinerea unui raport cantitativ constant între cele două componente principale: caprolactama şi suspensia de bioxid de titan.

A. D. Birnik, K. Mahmakov, Z. A. Rogovin: **Metode de ameliorare a stabilităţii termice şi rezistenţei la lumină a materialelor pe bază de celuloză.** Stabilitatea termică şi rezistenţa la lumină a substanţelor polimere se pot ameliora prin introducerea în masa lor a unor cantităţi mici de stabilizatori (antioxidanţi sau absorbanţi ai razelor ultraviolete).

În acest scop autorii au folosit două metode. Prima dintre acestea constă în introducerea în macromolecula celulozei a unor grupe aminice aromatice, iar cea de-a doua — în introducerea unor cantităţi mici de stabilizatori, prin îmbinarea ţesăturilor respective cu soluţii de antioxidanţi şi absorbanţi pentru raze ultraviolete (fenil-β′-naftilamina, *N,N′*-di-β-naftil-*p*-fenilendiamina,2,4-dihidroxibenzofenona, mercaptobenzimidazolul).

I. S. Dorohina şi V. S. Klimenkov: **Obţinerea copolimerilor pe bază de nitril acrilic şi acetat de vinil în soluţii concentrate de rodanură de sodiu în apă.** Sinteza copolimerilor pe bază de nitril acrilic şi acetat de vinil în soluţii apoase concentrate de rodanură de sodiu în loc de emulsii apoase permite obţinerea unor soluţii concentrate de copolimer, care pot fi trecute direct la prelucrarea ulterioară în fibre sintetice.

Se elimină astfel stadiul anevoios al coagulării copolimerului din emulsia apoasă cu o soluţie de electrolit, spălarea acestuia şi a emulgatorului şi operaţia de uscare.

Studiind această sinteză într-o soluţie apoasă de 45% rodanură de sodiu şi utilizînd drept iniţiator azoizobutironitrilul, autorii au determinat condiţiile optime ale acestui proces cît şi cele ale prelucrării ulterioare a copolimerului.

G. N. Freidlin, N. N. Litovcenko: **Hidrofobizarea alcoolului polivinilic cu acidul β-naftalinsulfonic.** Folosirea alcoolului polivinilic la obţinerea fibrelor sintetice este condiţionată de hidrofobizarea acestui polimer. Dintre metodele cunoscute pe hidrofobizare a alcoolului polivinilic se numără cea de deshidratare parţială a acestuia cît şi transformarea parţială a acestui polimer în poliacetali.

Autorii acestei lucrări propun o nouă metodă de hidrofobizare a alcoolului polivinilic, bazată pe titrarea acestuia cu acidul β-naftalinsulfonic. Studiul efectuat a avut drept scop determinarea rezistenţei la apă cît şi a celei mecanice a alcoolului polivinilic, în raport cu condiţiile de titrare a polimerului şi stabilirea mecanismului acestui proces.

N. V. Mihailov, V. I. Maiboroda, T. V. Vorobieva, I. M. Bilik: **Obţinerea polimerilor prin metoda policondensării interfaciale.** Folosind metoda policondensării interfaciale s-a obţinut o serie de poliesteri din hidrochinonă sau dihidroxidifenilpropan şi clorurile acizilor sebacic, adipic şi tereftalic.

Autorii au urmărit în special stabilirea condiţiilor optime de obţinere a unor poliesteri greu fuzibili şi posibilitatea obţinerii directe a unor pelicule în procesul de policondensare interfacială.

Astfel, s-a elucidat influenţa naturii şi concentraţiei monomerilor, raportul lor cît şi natura dizolvantului organic asupra randamentului, viscozităţii specifice şi capacităţii de formare a peliculelor.

Poliesterii astfel sintetizaţi au o structură cristalină.

I. M. Zagrai, L. A. Kulski, A. M. Koganovski: **Folosirea stratului fluidizat de cationiţi la purificarea apelor reziduale de zinc.** O cantitate importantă de ape reziduale provenită de la fabricile de fibre sintetice conţine cantităţi relativ mari de zinc.

Una dintre metodele de purificare a acestor ape se bazează pe folosirea unor filtre cu cationiţi. Această metodă cu răşini schimbătoare de ioni prezintă dezavantajul că prin ele nu pot trece decît apele reziduale cu un conţinut de substanţe solide sub 10 mg/l.

Pentru îndepărtarea acestei deficienţe autorii propun schimbarea acestei metode statice cu una dinamică, care prevede folosirea aceloraşi răşini schimbătoare, dar în strat fluidizat.

În modul acesta viteza curentului la care are loc fluidizarea stratului de cationit depăşeşte cu mult viteza critică de antrenare a particulelor solide în suspensie.

VESTNIK MOSKOVSKOVO UNIVERSITETA,

Seria himiia nr. 2, 1963

O problemă interesantă din punct de vedere teoretic şi practic este tratată în articolul «**Utilizarea metodei cinetice de analiză pentru determinarea cantitativă a substanţelor a căror concentraţie variază în timp**» de L. T. Bugaenko. Se ştie că în studiul transformărilor chimice în sisteme complexe se întîlnesc cazuri cînd produsul primar al reacţiei reacţionează cu una dintre componentele soluţiei, luînd parte la o reacţie secundară. Problemele analitice ce se pun în astfel de cazuri constau în primul rînd în determinarea concentraţiei produsului primar al reacţiei în fiecare moment al reacţiei şi, în al doilea rînd, în calcularea cantităţii totale de produs formate în timpul reacţiei, din valoarea concentraţiei la momentul dat, cu alte cuvinte de a putea deduce descompunerea produsului primar datorită reacţiei secundare. Autorul propune o serie de formule de calcul, verificate pe bază de experienţe.

E. I. Margolis şi V. N. Bibileişvili în articolul «**Microdeterminarea carbonului şi hidrogenului în combinaţii organice bromurate**» indică o metodă analitică bazată pe utilizarea silicatului de bariu pentru reţinerea produselor de oxidare a bromului. Eroarea absolută a metodei elaborate este de $\pm$ 0,2 — 0,3%.

JURNAL NEORGANICESKOI HIMII,

nr. 3, 1963

În acest volum al revistei se semnalează sinteza unor noi compuşi anorganici şi organometalici. Astfel, în articolul semnat de G. S. Muraveiskaia ş.a. «**Despre trinitrotricloroiridiatul de potasiu $K_3Ir(NO_2)_3Cl_3$**» se descriu metoda de sinteză şi proprietăţile acestui nou compus sintetizat pentru întîia oară. L. M. Volştein şi M. G. Moghilevkina au studiat «**Compuşii complecşi ai platinei bivalente cu metionina**» pe baza sintezei următorilor compuşi (în care metionina = *Mt*): Cl_2PtMtH, $NH_3ClPtMt$, $(NH_3CiPtMtH)Cl$, ale căror caracteristici au fost studiate de asemenea pentru prima dată. **Eteraţii complecşi de titan** au fost studiaţi de I. A. Lîsenko, O. A. Osipov şi E. E. Kravţov; s-au cercetat 13 sisteme formate de $TiCl_4$, eterii complecşi ai acizilor monobazici şi unii eteraţi de titan. S-a dedus relaţia dintre temperaturile de topire a eteraţilor de titan şi mărimea radicalilor hidrocarburilor în molecula complexului respectiv.

ŢVETNÎIE METALLÎ,

nr. 3, 1963

O problemă de mare actualitate pentru industria chimică şi hidrometalurgie este cea a îndepărtării prin spălare în contracurent a substanţelor solubile de precipitate solide. În articolul semnat de E. P. Tiufin se indică «**O metodă de calcul grafico-analitic pentru îndepărtarea prin spălare în contracurent în mai multe trepte a substanţelor solubile de precipitate solide**». Metoda este valabilă pentru calcularea proceselor şi în cazul eliminării din circuit a unei porţiuni din soluţia de spălare în orice treaptă intermediară şi la orice raport solid : lichid al suspensiei iniţiale. Poate fi de asemenea aplicată nu numai în cazul spălării cu apă, ci şi pentru soluţii de orice concentraţie ale substanţei solubile îndepărtate prin spălare. Au fost deduse expresiile matematice necesare pentru calcul.

Un articol interesant referitor la industria aluminiului este semnat de P. S. Saakian, tratînd despre «**Determinarea indicilor procesului de obţinere a aluminiului electrolitic după compoziţia gazelor anodice**». Au fost deduse relaţiile matematice care permit determinarea randamentului de curent pe baza determinării volumului de gaze formate în timpul electrolizei şi a conţinutului de CO_2 în ele. În cazul stabilizării condiţiilor tehnologice ale procesului de electroliză, relaţiile deduse pot servi în practică pentru automatizarea procesului de electroliză.

«**Reglarea automată a regimului tehnologic al bateriei de evaporatoare pentru evaporarea soluţiei de aluminat în procesul de fabricare a aluminei**» de A. B. Ronzenblit descrie rezultatele obţinute de către Laboratorul pentru automatizarea producţiei de aluminiu al filialei Institutului de automatizare din Zaporojie. Drept parametru principal pentru automatizarea procesului s-a luat concentraţia soluţiei evaporate, concentraţie care poate fi variată fie prin modificarea presiunii aburului de încălzire (ceea ce nu se face în practică), fie variind debitul de alimentare a evaporatoarelor. Au fost elaborate schemele de automatizare, care au dat în practică rezultate superioare faţă de reglarea manuală.

HIMIIA I TEHNOLOGHIIA TOPLIV I MASEL,

8, nr. 4 şi 5, 1963

În lucrarea intitulată «**Influenţa compoziţiei materiei prime asupra randamentului şi calităţii benzinelor de reformare catalitică**», G. N. Maslianski, N. R. Bursian, G. D. Kamuser, S. A. Berkan şi A. A. Potapova expun datele asupra reformării catalitice a fracţiunilor de benzină, separate din şapte tipuri de ţiţeiuri sovietice. Pentru evaluarea comparativă a materiilor prime experimentate s-au studiat relaţiile dintre cifra octanică a benzinelor şi randamentele lor.

S-a lucrat într-o instalaţie cu recirculare a gazului.

S-a dedus o relaţie funcţională care permite, ca pornind de la conţinutul global de hidrocarburi naftenice şi aromatice în materia primă, să se aprecieze randamentul de benzină, fixîndu-i valoarea cifrei octanice.

S-a constatat că, în motoarele de avion, sub influenţa încălzirii aerodinamice, se produce scăderea apreciabilă a stabilităţii termice a carburanţilor, care produce defecţiuni în funcţionarea motoarelor. I. N. Danilov şi M. A. Murzabulatov expun în lucrarea «**Mărirea stabilităţii termice a carburanţilor prin filtrare prealabilă**» rezultatele încercărilor lor privind influenţa impurităţilor mecanice asupra stabilităţii termice a carburanţilor.

S-a constatat că filtrarea fină prealabilă a carburantului înainte de umplerea rezervorului avionului şi protecţia lui împotriva impurificării ulterioare constituie măsuri importante pentru asigurarea menţinerii termostabilităţii şi o funcţionare normală a aparaturii (carburatorului).

La Combinatul petrochimic din Salavat s-a efectuat în colaborare cu Institutul de cercetări pentru industria petrolului reconstrucţia instalaţiei-tip de cracare catalitică cu strat mobil de catalizator. Efectele tehnico-economice astfel realizate sînt prezentate în articolul intitulat «**Mărirea resurselor de materii prime pentru industria petrochimică prin reconstruirea instalaţiilor industriale de cracare catalitică**» (A. Gonsales, A. V. Agafonov, V. M. Kurganov, B. T. Abaeva).

În funcţie de regimul de cracare ales, instalaţia reconstruită permite obţinerea a 270 t gaze/zi, 370 t benzină cu cifră octanică mare/zi, 490 t motorină/zi şi 310 t fracţiuni benzinice înalt aromatizate.

Datele din literatura de specialitate existente arată că acizii izoparafinici prezintă interes ca materii prime pentru obţinerea plastifianţilor, agenţilor de flotaţie şi a lubrifianţilor. În legătură cu aceasta, cercetătorii Institutului de cercetări pentru acizi graşi sintetici din Groznîi au studiat într-o instalaţie experimentală oxidarea alchilatului format în întregime din hidrocarburi, care nu se complexează cu ureea. Rezultatele studiului sînt expuse în lucrarea «**Oxidarea hidrocarburilor izoparafinice**» de P. G. Igonin, V. V. Svitkin, A. A. Kolojvari, Iu. S. Slepţov şi E. M. Gloter.

Experienţele au arătat că prin oxidarea alchilatului se formează acizi similari fracţiunilor de acizi graşi sintetici. Ei au temperaturi de solidificare mai scăzute şi indici de aciditate ridicaţi.

JURNAL STRUKTURNOI HIMII,

4, nr. 2, 1963

În articolul intitulat «**Studiul structurii ciclohexanului**», N. V. Alekseev şi A. T. Kitaiogorodski prezintă rezultatele calculului de conformaţie şi studiul experimental al structurii moleculei de ciclohexan.

Se arată că datele teoretice concordă perfect cu rezultatele studiului electronografic al structurii moleculei de ciclohexan în fază gazoasă. Valorile obţinute pentru unghiurile de valenţă şi distanţele interatomice în molecula ciclohexanului sînt apropiate de cele ale moleculelor hidrocarburilor saturate normale.

Studiul spectrelor de dispersie combinată a sistemelor dienice conjugate furnizează — alături de spectrele ultraviolete şi infraroşii — o serie de date cu privire la starea norului electronic al legăturilor reactante, influenţa structurii moleculei asupra caracterului interacţiunii etc. Ele

prezintă de asemenea un deosebit interes pentru scopuri analitice.

E. V. Sobolev, V. T. Aleksanian, E. M. Milviţkaia şi M. A. Prianişnikova au studiat spectrele de oscilaţie ale ciclopentadienei, cicloheptenei, cicloheptadienei şj cicloheptatrienei. Rezultatele studiului sînt prezentate în lucrarea **« Spectrele de oscilaţie ale hidrocarburilor ciclice cu duble legături conjugate »**. S-au găsit regulile generale de comportare a parametrilor benzilor C=C ale sistemelor conjugate, determinate de configuraţia *cis* a dublelor legături. În spectrele ciclopentadienei şi cicloheptatrienei s-au descoperit particularităţi determinate probabil de caracterul cvasiaromatic al acestor hidrocarburi.

Pentru clarificarea naturii legăturilor chimice în compuşii intermetalici semiconductori ai zincului cu antimoniul, I. A. Ugai, E. P. Domaşevskaia şi T. A. Marşakova au efectuat un studiu roentgenospectral al deplasării liniei $K_{\alpha 1,2}$ a zincului în aceşti compuşi. Rezultatele studiului sînt redate în lucrarea **« Despre natura legăturii chimice în compuşii semiconductori ai zincului cu antimoniul »**.

Deplasarea se explică prin asimetria repartiţiei norului electronic, prin micşorarea gradului de ecranare a electronilor interni de către electronii de valenţă şi prin creşterea sarcinii eficace a nucleului generatorului de cationi, ceea ce duce la deplasarea liniilor sale spectrale spre lungimile de undă mai mici.

NEFTEHIMIIA,

3, nr. 2, 1963

Dehidrogenarea izopentanului pe catalizatorii de oxid de crom—oxid de aluminiu constituie una dintre căile raţionale de obţinere a izopentenelor şi izoprenului.

În lucrarea intitulată **« Dehidrogenarea izopentanului în vid pe catalizatorul industrial de crom-aluminiu »**, D. I. Kolupaeva, K. P. Lavrovski şi A. L. Rozental au urmărit să verifice experimental ipoteza enunţată de o serie de autori cu privire la creşterea randamentului de izopren prin micşorarea agitării gazului.

Lucrînd la temperatura de 550—630°C şi la o presiune remanentă de 100—300 mm col. Hg, autorii au observat lipsa reacţiilor secundare de formare a hidrocarburilor normale C_5.

Problema sintezei de noi polimeri prin deschiderea eterociclurilor instabile (cicluri epoxidice, iminice, trimetilenice etc.) ocupă în prezent — alături de polimerizarea compuşilor vinilici — un loc de frunte în chimia polimerilor. L. A. Bakalol, B. A. Krentel şi A. V. Topciev în lucrarea intitulată **« Studiul polimerizării catalitice a epiclorhidrinei »** au urmărit cercetarea parametrilor tehnologici ai polimerizării epiclorhidrinei în prezenţa clorurilor de Al, Fe, Sn şi Ti şi a compuşilor lor cu oxidul de propilenă drept catalizatori.

Experienţele au arătat că catalizatorul $FeCl_3 . 4(C_3H_6O)$ favorizează polimerizarea stereospecifică a epiclorhidrinei cu obţinerea unui polimer cu structură regulată şi masă moleculară 80 000.

S-au studiat unele proprietăţi fizicomecanice ale poliepiclorhidrinei macromoleculare obţinute (temperatura de topire, viscozitatea caracteristică, spectrul în infraroşu, curba termomecanică, distrugerea termică şi termooxidativă a polimerului).

În prezent, acroleina este utilizată pe scară largă la fabricarea glicerinei sintetice, a hexantriolului, trimetilenglicolului, aldehidei glutarice şi metioninei. Scopul studiului intitulat **« Obţinerea acroleinei prin oxidarea catalitică a propilenei »** (A. G. Palkovnikova, A. N. Şatalova şi L. L. Ţeitina) a fost elaborarea tehnologiei procesului de oxidare a propilenei la acroleină cu oxigen în amestecuri deasupra limitei superioare de explozie a propilenei. S-au studiat următorii parametri: concentraţia vaporilor de apă ca diluant, temperatura şi timpul de contact, raportul propilenă: oxigen, prezenţa cantităţilor variabile de CO şi CO_2 în amestecul reactant, influenţa conţinutului de cupru în catalizator şi natura suportului. Parametrii optimi găsiţi sînt: temperatura 380°C, timpul de contact 0,3 s, raportul propilenă: oxigen 5,6: 1 —4: 1, concentraţia vaporilor de apă în amestecul iniţial 40% în volume, suportul optim al catalizatorului cu 1,5% cupru carborund.

KINETIKA I KATALIZ,

nr. 1, 1963

M. E. Akopian, F. I. Vilesov: **Descompunerea ionilor moleculari care se formează la fotoionizarea hidrazinei şi a cîtorva derivaţi halogenaţi ai acesteia.** Se descriu rezultatele experimentale obţinute la studiul spectrelor de masă şi al potenţialelor de apariţie a ionilor, care se formează la fotoionizarea hidrazinei, metilhidrazinei, 1,1-dimetilhidrazinei, 1,1-dietilhidrazinei şi 1-metil-1-*n*-butilhidrazinei.

Pe baza datelor obţinute autorii au calculat căldurile de formare a unei serii de ioni, energiile de disociere a unor legături şi potenţialele de ionizare a radicalilor.

E. T. Denisov: **Formarea radicalilor liberi în sistemul $RH+O_2$. I. Tetralină, ciclohexanol, ciclohexanonă.** Procesul înlănţuit de oxidare în faza lichidă a combinaţiilor organice include următoarele etape: de iniţiere, propagare, rupere şi ramificare a lanţurilor.

Dacă ultimele trei etape ale acestui proces sînt bine studiate, problema mecanismului de iniţiere a lanţurilor nu este încă elucidată.

În această lucrare autorul studiază, cu ajutorul metodei de inhibare, mecanismul de formare a radicalilor liberi în faza lichidă în sistemul $RH + O_2$. Folosind tetralina şi ciclohexanolul s-a putut stabili că radicalii se formează după reacţia: $2RH + O_2 \rightarrow 2R + H_2O_2$. S-au calculat de asemenea constantele de viteză ale acestei reacţii pentru tetralină, ciclohexanol şi ciclohexanonă.

V. G. Vlasov, V. M. Jukovski: **Reducerea trioxidului de uraniu cu amestecul azot—hidrogen.** Hidrogenul, amoniacul şi amestecul azot—hidrogen, care se obţine prin descompunerea amoniacului, se folosesc pe scară largă la reducerea oxizilor superiori ai uraniului.

În această lucrare autorii studiază cinetica procesului de reducere a trioxidului de uraniu cu amestecul de azot—hidrogen între 350 şi 500°C şi 25 şi 600 mm col. Hg. Pe baza rezultatelor obţinute s-au putut trage concluzii asupra particularităţilor acestui proces, în comparaţie cu reducerea trioxidului de uraniu cu hidrogen sau amoniac.

Energia de activare a acestei reacţii este între 26,5 şi 31,7 kcal/mol.

F. Şolmoşi, L. Reves: **Reacţii catalitice în fază solidă. Descompunerea termică a percloratului de amoniu în prezenţă de oxid de fier.** Studiul comparativ al acţiunii catalitice a oxidului feric asupra diverselor etape ale descompunerii percloratului de amoniu, cît şi cel al descompunerii percloratului în absenţă de catalizatori a arătat că oxidul feric influenţează într-o măsură redusă această reacţie între 210 şi 240°C.

În schimb, între 245 şi 270°C acţiunea catalitică a acestui oxid este destul de puternică.

Pe baza datelor cinetice s-a putut trage concluzia că oxidul feric accelerează procesul de transfer al electronilor de la anioni la cationi, proces care prezintă etapa determinantă a acestei reacţii.

A. I. Gelbştein, M. I. Siling, G. A. Sergheeva şi G. G. Sceglova: **Adsorbţia acetilenei şi acidului clorhidric pe catalizatorii reacţiei de hidroclorurare a acetilenei în fază gazoasă.** Reacţiile de adiţie a moleculelor HX, în care X=Cl, OH, CH_3COO etc., la acetilenă prezintă o deosebită importanţă practică.

Studiind adsorbţia acetilenei şi a acidului clorhidric pe clorurile de mercur, bismut, cadmiu şi zinc, depuse pe cărbune activ, autorii au constatat că capacitatea de adsorbţie a cationilor faţă de acetilenă descreşte în următoarea ordine:

$$Hg^{2+} > Bi^{3+} > Cd^{2+} > Zn^{2+}$$

Această succesiune coincide cu activitatea catalitică a combinaţiilor clorurate ale acestor elemente, pentru reacţia de hidroclorurare a acetilenei.

Rezultatele măsurătorilor de adsorbţie confirmă mecanismul propus pentru această reacţie.

ZVESTIIA ACADEMII NAUK, S.S.S.R., METALLURGHIIA I GORNOIE DELO

nr. 2, 1963

Un articol semnat de L. A. Niselson, A. I. Pustilnik şi L. A. Soşnikova tratează problema **« Separării seleniului de telur prin rectificare »**. Se ştie că, dată fiind volatilitatea ridicată a seleniului, distilarea constituie o metodă eficace pentru purificarea lui de numeroase impurităţi (de ex. Pb, Tl, S, Cu, Ag, Bi, Fe ş.a.). Autorii au studiat purificarea seleniului de impurităţi — şi în special de telur — prin rectificare într-o coloană de cuarţ cu talere perforate, cu diametrul de 30 mm. Comparînd metoda rectificării cu rezultatele obţinute prin simpla distilare a rezultat superioritatea celei dintîi.

ZAVODSKAIA LABORATORIIA,

nr. 4, 1963

În practica metalurgiei neferoase apare frecvent necesitatea dozării urmelor unor metale neferoase în diferite materiale finite și intermediare. În acest scop polarograful pentru curent alternativ dă rezultate mai precise decît polarograful de curent continuu. Articolul semnat de P. G. Pat, S. B. Trasman și T. V. Semocikina intitulat « **Determinarea Cu, Pb, Zn și Cd în produsele metalurgiei neferoase cu ajutorul polarografului pentru curent alternativ** » descrie o metodă care permite determinarea miimilor și a zecimilor de miimi de procent de Cu, Pb, Cd și Zn. S-au utilizat drept electroliți de fond: o soluție 0,5 *M* $HClO_4$ + 1 *M* H_3PO_4, pentru determinarea tuturor elementelor enumerate, și soluții alcaline de perclorat, clorură și tartrat de sodiu, pentru determinarea Cu și Pb.

În articolul « **Determinarea fotocolorimetrică a arsenului după extragerea AsJ_3 cu tetraclorură de carbon** » de S. M. Mihailov și K. P. Voroșnina se descrie metoda pentru extragerea unor cantități mici de arsen, ca AsJ_3, cu tetraclorură de carbon din soluții 9*n* de HCl, care conțin 0,1 moli/l KJ. După reextragere cu apă, arsenul se determină prin coloratia albastră a complexului arsenmolibden. Prezența Mo, W, P, V, Si, Se, Hg în anumite cantități nu deranjează determinarea. Metoda a fost aplicată pentru determinarea unor cantități mici de As în produsele metalurgiei plumbului și zincului.

Problema analizei apelor reziduale, care prezintă un interes deosebit în industria chimică, este tratată în două articole. Primul, semnat de I. I. Lurie, L. A. Alferova și G. A. Titova, tratează « **Analiza apelor reziduale din industria de celuloză sulfat** ». Apele reziduale acidulate în prealabil sînt tratate cu un curent de CO_2, și apoi din gazul ieșit se captează succesiv H_2S (cu o soluție acidă de $CdCl_2$), mercaptanul și bisulfura de dimetil, redusă pînă la mercaptan (cu o suspensie de carbonat de cadmiu), iar sulfura de dimetil se absoarbe cu o soluție de clorură mercurică.

Determinarea H_2S și a mercaptanului se face iodometric, iar a sulfurii de dimetil — gravimetric.

Analiza apelor reziduale de la flotație este descrisă în articolul « **Determinarea ditiofosfaților în apele reziduale industriale** » de M. A. Petrov și I. I. Lurie. Determinarea se bazează pe extragerea cu tetraclorură de carbon a ditiofosfatului de cupru (II), urmată de colorimetrarea soluției colorate. Au fost elaborate metodele pentru înlăturarea acțiunii vătămătoare a xantogenaților și a cianurilor simple. Eroarea relativă a determinării este de circa 3%.

Nomogramă pentru determinarea refracției moleculare după formula Lorentz-Lorenz

Cunoașterea refracției specifice:

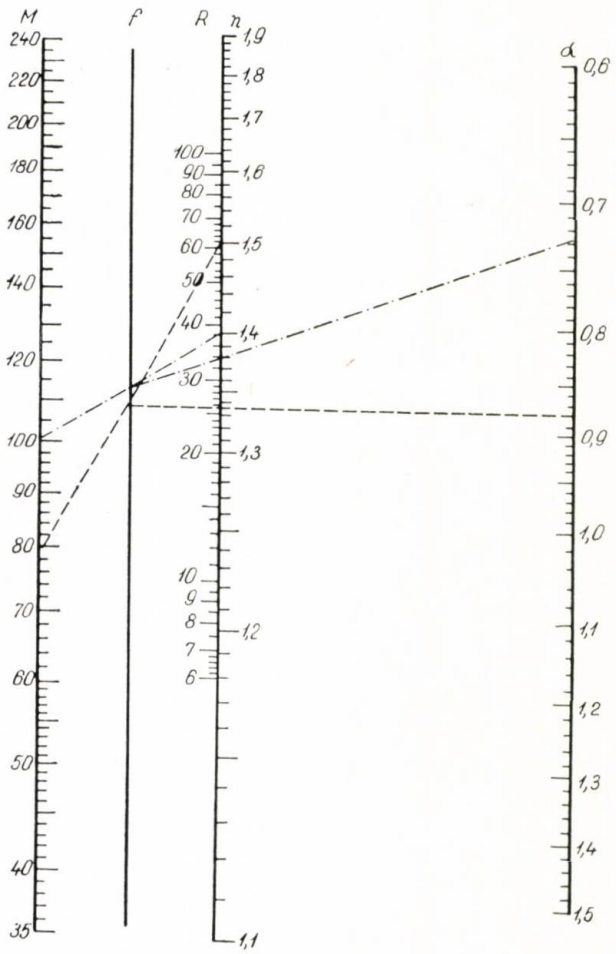
$$r = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d}$$

sau a refracției moleculare:

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d}$$

calculate după formula Lorentz-Lorenz este necesară la multe cercetări în domeniul chimiei organice. Ele reprezintă baza nomogramei alăturate. În aceste formule:

r este refracția specifică;
R — refracția moleculară;
M — masa moleculară;
n — indicele de refracție;
d — densitatea substanței.



Exemple de calcul:

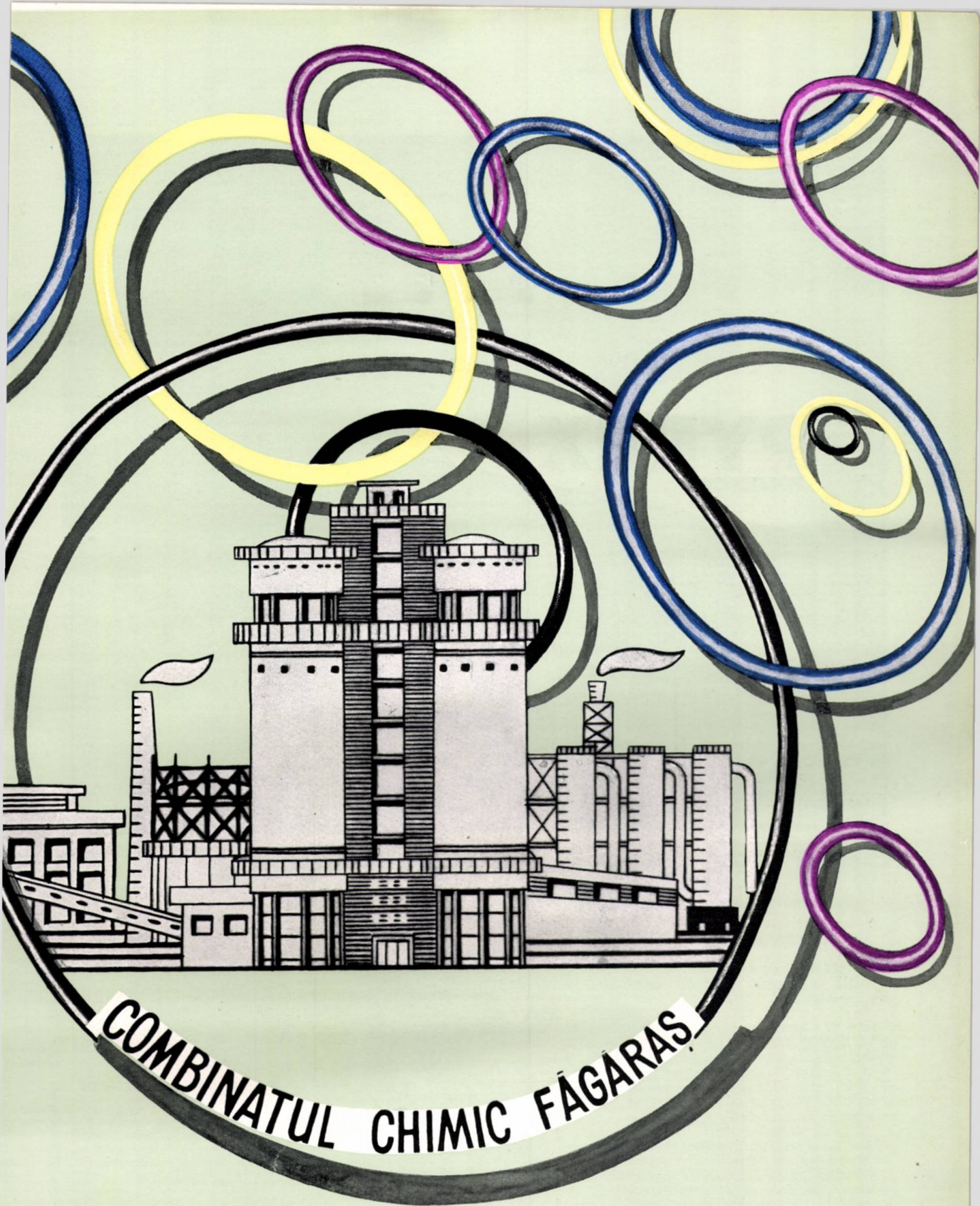
1. *Determinarea refracției moleculare a benzenului*, C_6H_6, cu $d_4^{20} = 0{,}879$, $n_D^{20} = 1{,}501$ și $M_{C_6H_6} = 78$.

Prin unirea punctului 78 de pe scala masei moleculare *M* cu punctul $n_D^{20} = 1{,}501$ de pe scala indicelui de refracție *n* se obține pe scala de refracție *f* un punct de intersecție *F*. Acest punct *F* este legat printr-o dreaptă cu punctul $d_4^{20} = 0{,}879$ pe scala densității *d*; punctul de intersecție a acestei drepte cu scala refracției moleculare *R* este un punct $R_{C_6H_6} = 25{,}8$, care reprezintă rezultatul căutat.

2. *Refracția moleculară a trietilaminei* $N(C_2H_5)_3$ cu $n_D^{20} = 1{,}401$, $d_4^{20} = 0{,}728$ și $M_{NC_6H_{15}} = 101$ se obține prin unirea punctului 101 de pe scala *M* cu punctul 1,401 de pe scala *n* și a punctului de intersecție *F* a dreptei de legătură pe scala de referință *f* cu punctul 0,728 pe scala *d*; noul punct de intersecție pe scala *R*, punctul $R_{NC_6H_{15}} = 34{,}0$, este refracția moleculară căutată a trietilaminei.

REVISTA DE CHIMIE organ al Ministerului Industriei Petrolului și Chimiei și al Consiliului Național al Inginerilor și Tehnicienilor din R.P.R. (C.N.I.T.). Redacția: București, str. Ion Ghica nr. 3, Raion Tudor Vladimirescu, telefon 16.78.78 și 13.52.23. Revista este editată de Centrul de documentare al industriei petrolului și chimiei. Abonamentele pentru biblioteci, cabinetele tehnice, individuale se pot achita în numerar sau în contul nostru de virament: Centrul de documentare al industriei petrolului și chimiei — Sectorul publicațiilor tehnice, telefon 14.72.10/176. — Bd. N. Bălcescu nr. 16, Raionul 30 Decembrie, cont 136—402—17 B.R.P.R. Filiala 30 Decembrie București. Tarif pentru întreprinderi: lei 160 anual. Tarif pentru abonamentele individuale lei 30 anual. Prețul unui exemplar: lei 5. Index 43.404. Taxele poștale plătite în numerar, conform aprobării D.G.P.Tc. nr. 560/11759/1962.

Tiparul executat la întreprinderea poligrafică « Arta grafică », Calea Șerban Vodă, nr. 133—135, București.



COMBINATUL CHIMIC FĂGĂRAȘ

L I V R E A Z Ă :

Bachelită pentru uz general în diverse culori.
Bachelită pentru uz electrotehnic.
Bachelită pentru uz electrotehnic în execuție tropicalizată.
Bachelită textilă.
Rezoli de diverse tipuri, lac de bachelită.
Novolac solid, semifluid și alcoolic.
Aminoplast în diverse culori.
Cornoplast pentru nasturi, imitație corn.
Celuloid, plăci de diferite grosimi și culori.
Celuloid sidefat.
Celuloid marmorat.
Celuloid placat.

E X E C U T Ă : Piese industriale din toate tipurile de bachelită și aminoplast, pentru înlocuirea metalelor feroase și neferoase, precum și a lemnului.

NOTĂ: Pentru producția de serie executăm proiectarea și calculele necesare presării pieselor comandate.

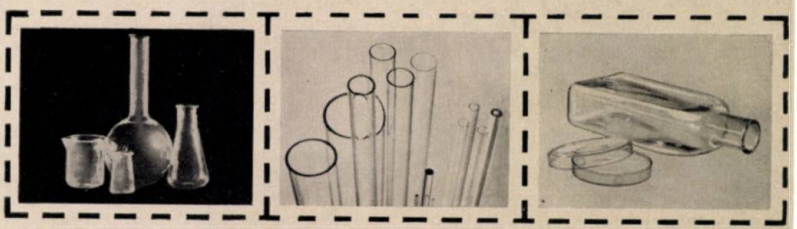
Garanţie a calităţii şi economiei !..

Prin calităţile sale deosebite, sticla 7 740 PYREX a devenit materialul universal al chimistului.

Poate fi întrebuinţată în nenumărate feluri fără nici un risc, chiar la temperaturi ridicate, suportînd frigul şi căldura; este anticorosivă, de o transparenţă inalterabilă, rezistentă la şoc, aptă pentru toate întrebuinţările, ceea ce duce în timp la realizarea de importante economii.

Chimistul apreciază netezimea suprafeţei, neporozitatea sa, care, ţinînd seamă şi de compoziţia sa chimică neutră, permite manipularea tuturor produselor fragile, corosive sau la temperatură ridicată.

Toate aparatele de laborator ale seriei PYREX standard poartă marca distinctivă alăturată. Numai această marcă vă poate garanta că acestea sînt produse PYREX fabricate de SOVIREL-Franţa.



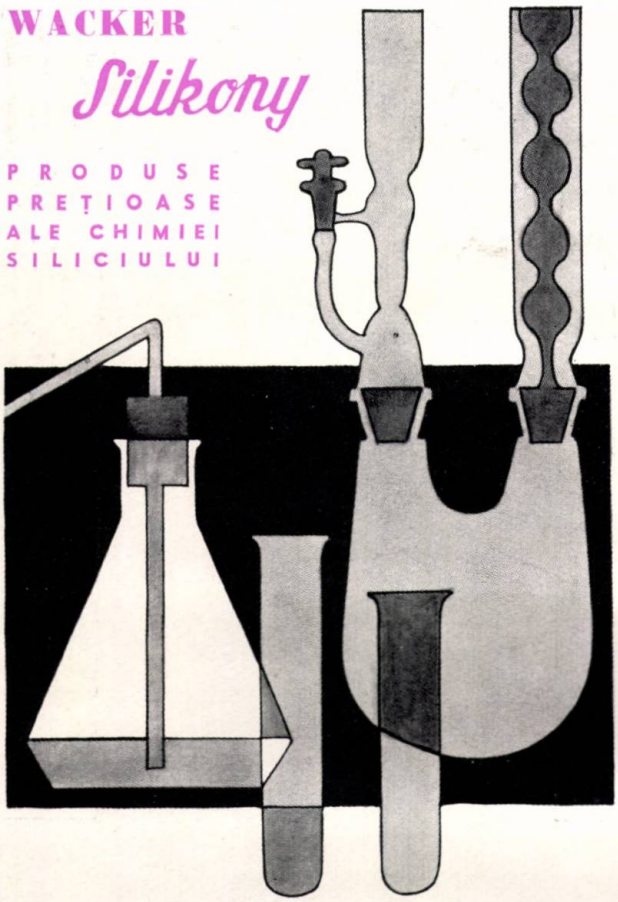
Fabricat în Franţa de SOVIREL

27, R. DE LA MICHODIÈRE - PARIS 2e - RIC. 23-49 **FRANCE**

WACKER

Silikony

PRODUSE
PREȚIOASE
ALE CHIMIEI
SILICIULUI



ULEIURI SILICONICE
pentru sisteme hidraulice, ca agenți de separare la prelucrarea materialelor plastice, ca agenți de transfer caloric etc.

PASTE SILICONICE
pentru procese de separare, materiale electroizolante etc.

LUBRIFIANȚI SILICONICI
pentru rulmenți și lagăre la temperaturi ridicate și scăzute

ANTISPUMANȚI SILICONICI
pentru îndepărtarea spumei din sistemele apoase și neapoase

AGENȚI DE IMPREGNARE SILICONICI
pentru pielărie, construcții, hîrtie și textile

RĂȘINI SILICONICE
pentru vopsele termorefractare, combinații cu materiale inițiale pentru lacuri organice, lacuri electroizolante etc.

CAUCIUC SILICONIC
vulcanizabil la cald pentru piese turnate și injectate

CAUCIUC SILICONIC
vulcanizabil la rece pentru confecționarea de forme de turnare elastice, ca material de etanșare și căptușire elastic

Vă stăm la dispoziție pentru consultații și material documentar

WACKER-CHEMIE GMBH
München 22, căsuța poștală 1
Republica Federală Germană

Muncitori,

tehnicieni,

ingineri

Editura tehnică publică cărți tehnice în următoarele domenii ale tehnicii și științelor aplicate: metalurgie, construcții de mașini și utilaje, energetică, electrotehnică, automatică, electronică industrială, televiziune, telecomunicații cu fir, chimie, industrie chimică, geologie, mine, petrol și gaze, construcții, materiale de construcții, instalații, industria lemnului, industrie ușoară, industrie alimentară, transporturi, matematică, fizică, dicționare, lexicoane, arhitectură.

Cărțile apărute în Editura tehnică se pot procura:

Din librăriile de la orașe și sate.
Prin magazinele cooperației de consum.
Prin difuzorii de cărți din întreprinderi și instituții.
Prin difuzorii de cărți din comune și sate.

Pentru a contribui la îmbunătățirea activității editoriale cu privire la literatura tehnică, trimiteți observațiile și propunerile dvs. la:

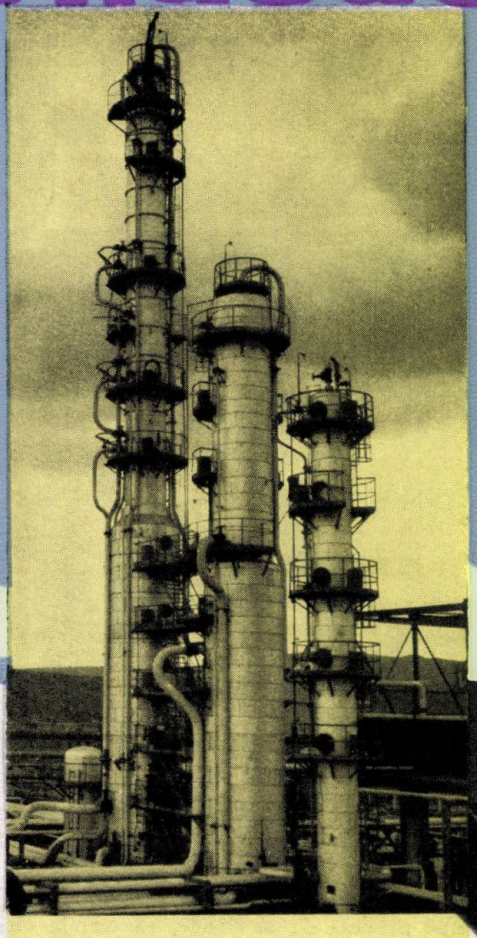
EDITURA TEHNICĂ
STR. ȘTIRBEI VODĂ, Nr. 37
RAIONUL „16 FEBRUARIE"
BUCUREȘTI

Uzinele 23 AUGUST

Bd. Muncii nr. 256 ● București ● Tel. 21.60.30

UTILAJE PENTRU INDUSTRIA CHIMICĂ ȘI PETROLIERĂ

- Rezervoare de diferite capacități
- Schimbătoare de căldură de diferite tipuri
- Coloane pentru industria petrolieră
- Vagoane cisterne speciale
- Piese de schimb pentru uzinele chimice



Fabrica chimică Orăştie

Oxid roşu de fier
Oxid galben de fier
Piroluzită tratată
Tanin praf
Sulfat de mangan în soluţie

Produse din materiale plastice

Reductoare de turaţie de diferite tipuri
Utilaj chimic

FCO
ORĂŞTIE

DEWAG DRESDEN

AGENȚI DE DEMULARE

Agenții de demulare siliconici

asigură reducerea duratei de prelucrare și a prețului de cost

Emulsia de ulei siliconic MOE 60/T (TGL 8648) (anterior OEE 6004) este un agent de demulare pentru industria de prelucrare a materialelor plastice și a cauciucului. Se poate dilua cu apă în orice proporții.

Agentul de demulare siliconic E 59 pentru rășini de turnare epoxidice și de alte tipuri. Utilizat și la prelucrarea duroplastelor.

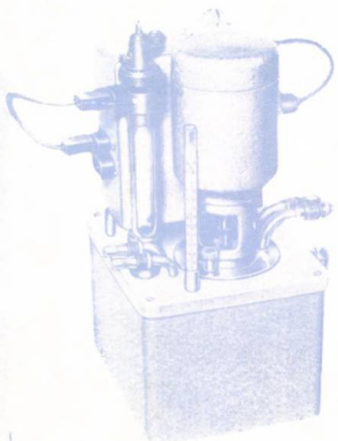
Soluția de ulei siliconic OEL 6014 pentru demularea produselor din materiale plastice, în special de tip poliamidic.

Utilizarea produselor noastre siliconice prezintă următoarele avantaje:

1. Piesele presate din material plastic sau cauciuc se desprind ușor și cu suprafața netedă din matriță.
2. Matrița rămîne întotdeauna curată și netedă.
3. O singură aplicare permite mai multe demulări.
4. Capacitatea de curgere a uleiului siliconic permite și acoperirea unor suprafețe de formă complicată cu pelicula de demulare.
5. Resturile de siliconi rămase pe piesele obținute sînt fiziologic inofensive.

VEB Chemiewerk Nünchritz
Nünchritz über Riesa

VEB Prüfgeräte Medingen



Un nou microtermostat tip U_1

Variație rapidă a temperaturii de lucru datorită conținutului minim al băii, releu electronic, precizie de reglare avansată și măsurători în intervale reduse.

Domeniu de temperaturi	−30 la +150°C
Precizie de reglare	±0,05°
Putere necesară pentru încălzire	130/200/400/600 W

Sortimente noi ale uzinei noastre:

- **Durometru pentru determinarea gradului de coacere, respectiv a durității fructelor și legumelor**
- **Ultratermostat înregistrator tip UR**
- **Viscozimetru de laborator**
- **Pirometru de laborator**
- **Aparat complet automatizat pentru studiul distilării DESTIMAT**
- **Termostat suspensibil tip E 1**

Exportator:
ÎNTREPRINDEREA DE EXPORT-IMPORT

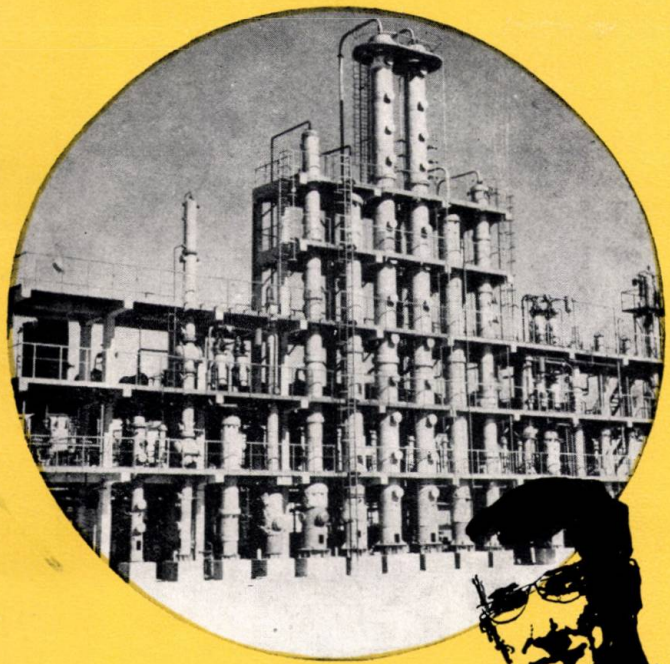
Feinmechanik-Optik mun.

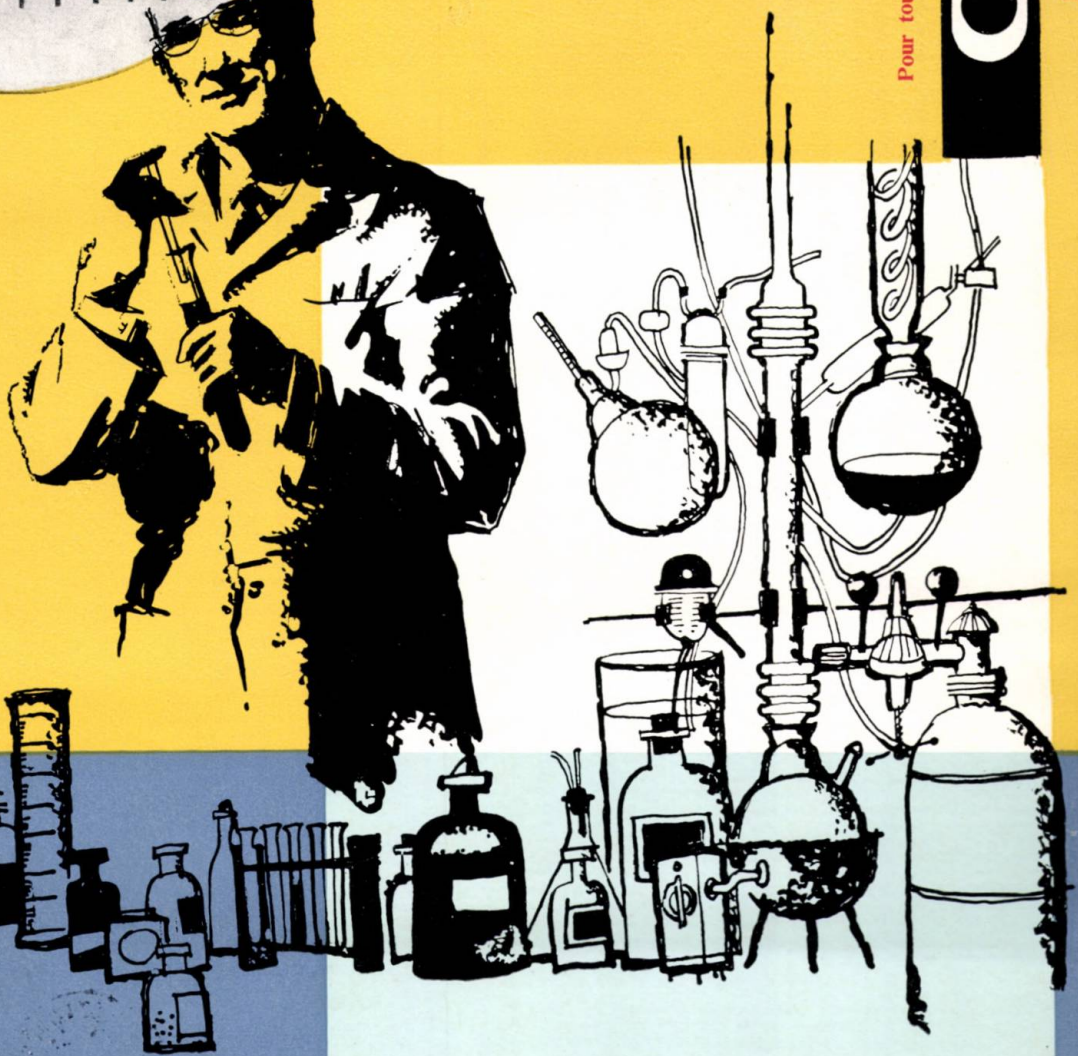
BERLIN C_2, SCHICKLERSTRASSE 7
REPUBLICA DEMOCRATĂ GERMANĂ

MUSZAKI KÖNYVTÁRA 1883

Procurez-vous et utilisez

La documentation technique
et les brevets roumains
dans le domaine de l'industrie chimique
et pharmaceutique
Leur emploi vous aidera à :
moderniser vos entreprises
augmenter la production et la productivité
du travail
mettre en valeur au maximum les matières
premières
accroître la rentabilité



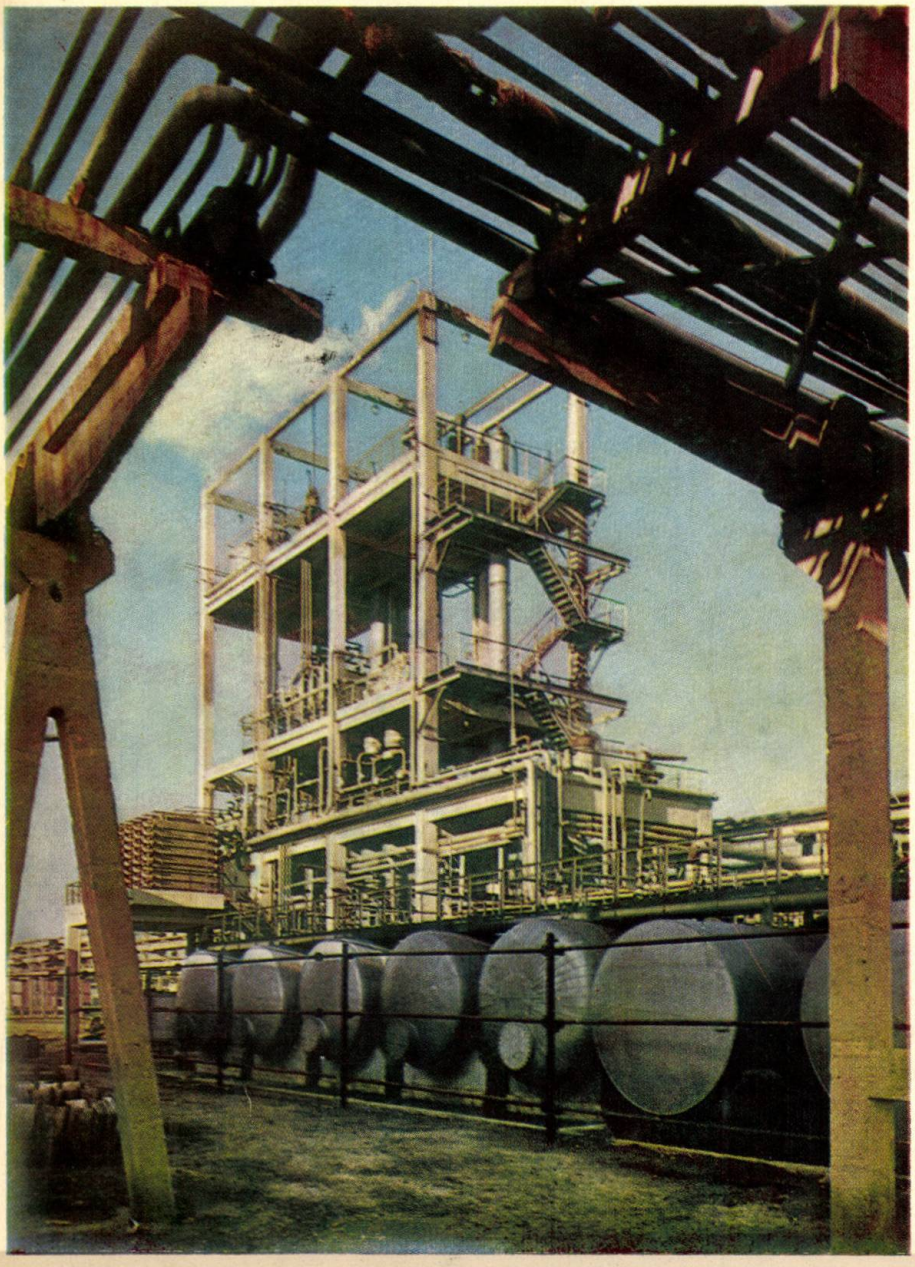


Pour toutes informations et acquisitions, adressez-vous à l'entreprise :

CHIMIMPORT

10, Blvd. Republicii P.O.B.525, Telex 215, Roumanie

IMIMPORT
BUCUREȘTI



COMBINATUL CHIMIC BORZEȘTI

Produse clorosodice:

Sodă caustică solidă și soluție
Sodă granule
Acid clorhidric tehnic
Clorură de var
Hipoclorit de sodiu
Clorură de calciu
Clor lichefiat

Solvenți clorurați:

Monoclorbenzen
Clorură de metilen
Clorură de metil
Cloroform

Condiționate:

Heclotox 1,5
Heclotox 3
Duplitox 5 + 3
Detox 5
Criptodin

Insecticide active:

Hexacloran
Detoxan

Catalizatori:

Clorură de aluminiu

Gaze comprimate sau lichefiate:

Clor lichefiat
Oxigen tehnic și medicinal
Azot
Hidrogen

Plastifianți:

Tricrezilfosfat

Intermediar pentru detergenți și plastifianți:

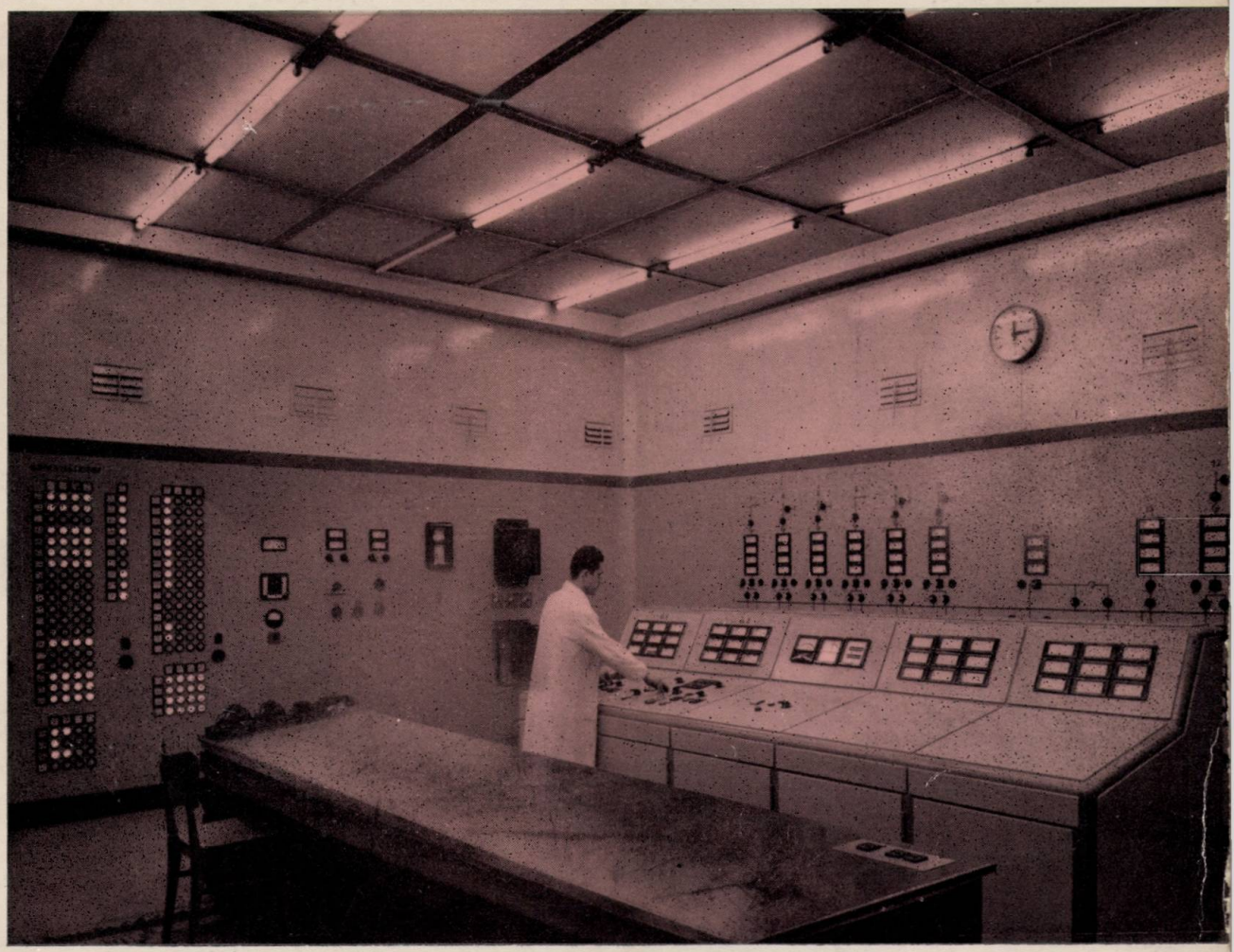
Alcooli superiori

COMBINATUL CHIMIC BORZEȘTI

E1446

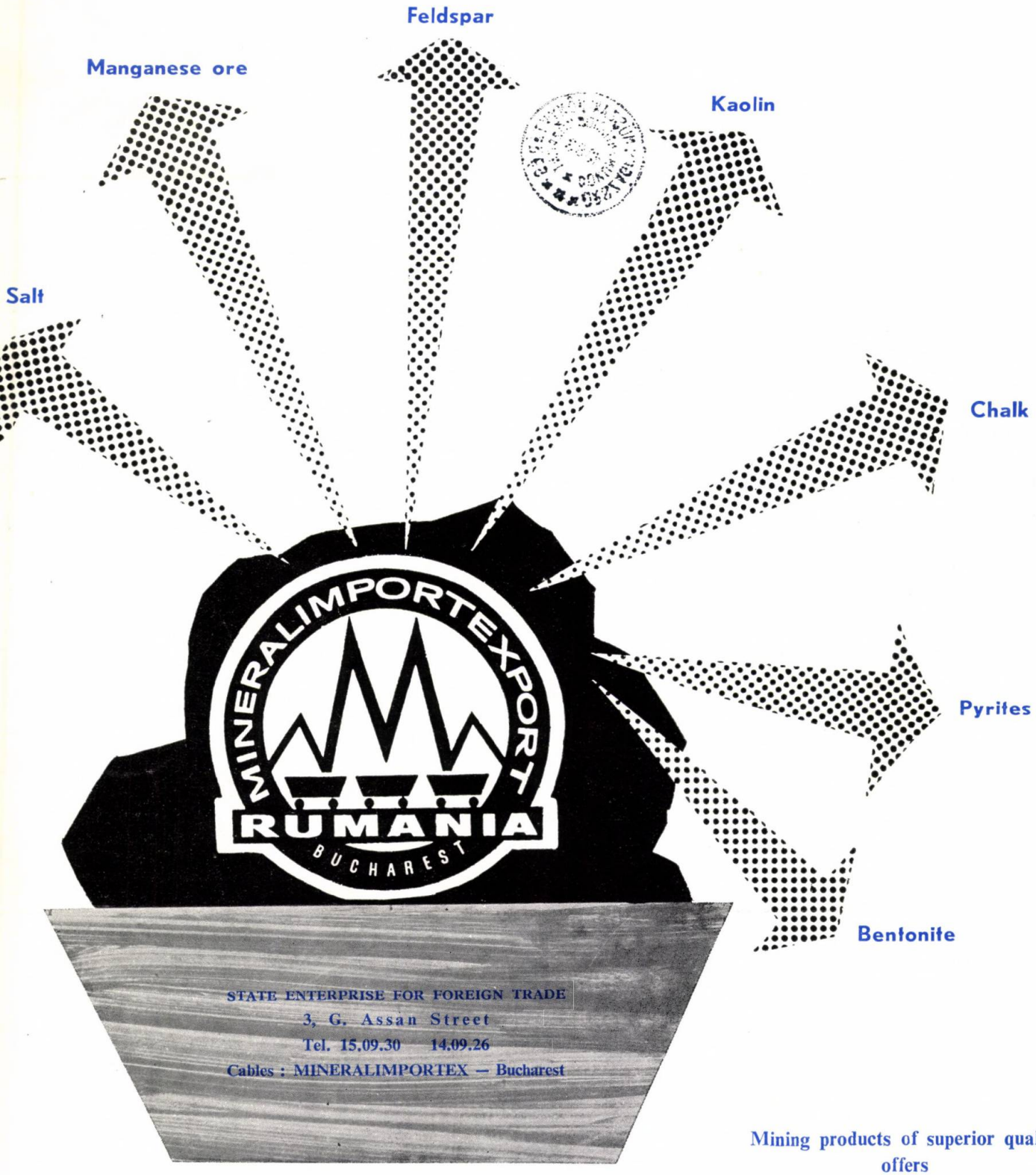
R

10



REVISTA DE CHIMIE

București, octombrie 1963, vol. 14, p. 559 – 622



STATE ENTERPRISE FOR FOREIGN TRADE
3, G. Assan Street
Tel. 15.09.30 14.09.26
Cables : MINERALIMPORTEX — Bucharest

Mining products of superior quality offers

Mineralimportexport
RUMANIA — BUCHAREST

REVISTA DE CHIMIE

Cuprins

N. POPOVICI 559–564 Mărirea producției de superfosfat la Uzina de superfosfați și acid sulfuric — Năvodari

P. POTOP 565–573 Obținerea sărurilor de potasiu din zăcămintele de săruri solubile. Nota II

M. KLANG, N. D. DUINEA și L. CONSTANTINESCU 574–580 Contribuții la studiul oxidării parafinelor lichide. Nota I

I. VELEA, I. DRIMUȘ, CL. MĂTASĂ și C. CRISTESCU 581–595 Comparație între principalele metode de obținere a caprolactamei

FL. BUTACIU și L. ALEXANDRU 596–599 Separarea și purificarea polivinilalcoolului după operația de hidroliză

P. BEBEȘEL, C. CHIOTAN și C. RENȚEA 599–600 Prelucrarea KCl iradiate în reactor în vederea obținerii unor combinații de mare activitate specifică cu ^{35}S

PROTECȚIA MUNCII

N. N. DUMITRESCU 601 Pelicule de protecție cu acțiune curativă împotriva derivaților petrolieri și solvenților organici

LABORATOR

M. MAN și L. CRISTESCU 602–603 Determinarea rapidă a azotului mono- și diamoniacal în fosfații de amoniu

SCURTE COMUNICĂRI

A. T. BALABAN 603 Prepararea fluorurii de bor

CRONICĂ

604

RUBRICA TÎNĂRULUI INGINER

GH. VĂSARU 605–609 Metode de separare a izotopilor stabili. IV. Metode bazate pe procese ireversibile

DOCUMENTARE

610–618

INFORMAȚII ECONOMICE

N. MURGU 619–620 Majorarea continuă a exporturilor de produse chimice ale R.P.R.

A. S. BANCIU 621–622 Industria de acid sulfuric în R.P.R.

RECENZII

622

COMITETUL DE REDACȚIE

Ing. dr. I. Moldovan, redactor responsabil, ing. Edith Beral, prof. dr. ing. E. Bratu, membru corespondent al Academiei R.P.R., Laureat al Premiului de Stat, ing. L. Claudian, conf. I. Drimuș, Laureat al Premiului de Stat, ing. V. Hossu, ing. R. Mihail, Laureat al Premiului de Stat, acad. prof. dr. ing. C. D. Nenițescu, Laureat al Premiului de Stat, prof. dr. I. V. Nicolescu, acad. prof. dr. ing. Cr. Simionescu, Laureat al Premiului de Stat, ing. Th. Sorin, prof. dr. ing. M. Zapan

Fotografia de pe coperta I reprezintă camera de comandă a termocentralei de la Uzinele de produse sodice — Govora.

INDUSTRIALEXPORT

FOR THE SETTING UP OF CHEMICAL AND PETROCHEMICAL FACTORIES

POUR LA CONSTRUCTION DE FABRIQUES CHIMIQUES ET PÉTROCHIMIQUES

"INDUSTRIALEXPORT"
BUCHAREST RUMANIA
2, Gabriel Peri Street ✦ Telex 224 ✦ Telephone 116

- ✦ secures on the spot, in laboratories and pilot plants, through the specialized Rumanian institutes and works the carrying out of studies concerning raw materials in view of establishing the optimum technological process;
- ✦ draws up any designs required;
- ✦ ensures the prompt delivery of high quality equipment.

Mounting and commissioning as well as the training of operators are provided by highly skilled Rumanian specialists.

«INDUSTRIALEXPORT»
BUCAREST ROUMANIE
2, rue Gabriel Péri ✦ Télex 224 ✦ Téléphone 116

- ✦ grâce aux instituts spécialisés et aux usines de la R.P.R., assure l'exécution sur place, en laboratoire et dans des stations-pilote, de recherches concernant les matières premières en vue d'établir le procédé technologique optimum;
- ✦ élabore les projects nécessaires;
- ✦ assure la livraison, à bref délai, d'outillages de qualité supérieure.

Le montage et la mise en route des installations, ainsi que la formation des cadres chargés de les desservir sont effectués par des spécialistes roumains hautement qualifiés.

Н. Попович: **Повышение производства суперфосфата на заводе суперфосфатов и серной кислоты в Нэводарь.**

В статье рассматривается развитие суперфосфатного производства на заводе Нэводарь со 150 000 т/год до 450 000 т/год.

После того, как излагаются связанные с проектированием предпосылки, описываются принятые технические решения и приводятся технико-экономические соображения, обусловившие их выбор.

Статья включает ряд фотоснимков и схем, облегчающих понимание описания установок.

Rev. Chim. **14**, 10, p. 559
Д.К. 661.632.2: 631,855

П. Потоп: **Получение калиевых солей из залежей растворимых солей. Заметка II.**

После краткого описания характеристики калиевой руды, полученной из румынских месторождений, освещаются результаты лабораторных испытаний по отделению нерастворимой глины из сильвинитовой калиевой руды в целях получения соответствующего калиевого предконцентрата для его последующего использования (удобрения с 20—30% K_2O, сырье для флотации). В результате применения флотационных реактивов отечественного производства уточняются условия флотации калиевых предконцентратов и элементы влияющие на выход флотации для получения богатых KCl концентратов.

Rev. Chim. **14**, 10, p. 565
Д.К. 661.832.31: 631.835

М. Кланг, Н. Д. Дуиня и И. К. Константинеску: **Механизм окисления жидких парафинов в жирные кислоты.**

Описывается технология непрерывного окисления парафинов с короткими цепями, полученных из румынских дизтоплив посредством аддуктирования мочевины. Освещается механизм реакции при применении этого сырья, при котором в отличие от парафинов —С—С— разрыв цепи происходит предпочтительно в ее середине.

В отношении мягких парафинов это проникновение имеет место у метиленовых групп близко расположенных от конечной метиловой группы.

Rev. Chim. **14**, 10, p. 574
Д.К. 665.123.2

И. Веля, И. Дримуш, К. Мэтасе и К. Кристеску: **Сравнение между основными методами получения капролактама.**

Проводится технико-экономическое сравнение восьми методов промышленного производства капролактама, на основании литературных данных, а также данных приведенных в работах авторов. Особое внимание уделяется химической технологии, удельным рас-

Содержание

Н. Попович, Повышение производства суперфосфата на заводе суперфосфатов и серной кислоты в Нэводарь 559
П. Потоп, Получение калиевых солей из залежей растворимых солей. Заметка II.. 565
М. Кланг, Н. Д. Дуиня и И. К. Константинеску, Механизм окисления жидких парафинов в жирные кислоты 574
И. Веля, И. Дримуш, К. Мэтасе и К. Кристеску, Сравнение между основными методами получения капролактама 581
Ф. Бутачу и Л. Александру, Разделение и очистка поливинилового спирта после гидролиза 596
П. Бебешел, К. Киотан и К. Ренця, Обработка облученного KCl в реакторе в целях получения соединений ^{35}S с высокой специфической активностью 599

ОХРАНА ТРУДА

Н. Н. Думитреску, Защитные пленки против воздействия нефтепроизводных и органических растворов 601

ЛАБОРАТОРИЯ

М. Ман и Л. Кристеску, Скоростное определение моно- и диаммиачного азота в фосфатах аммония 602

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

А. Т. Балабан, Получение борного фторида 603

ХРОНИКА 604

РАЗДЕЛ МОЛОДОГО ИНЖЕНЕРА

Г. Вэсару, Методы разделения устойчивых изотопов. IV. Методы основанные на необратимых процессах 605

ДОКУМЕНТАЦИЯ 610

ЭКОНОМИЧЕСКИЕ ИНФОРМАЦИИ

Н. Мургу, Непрерывный рост экспорта химических продуктов из Румынской Народной Республики 619
А. С. Банчу, Сернокислотная промышленность в РНР 621

КРИТИКА И БИБЛИОГРАФИЯ 622

ходам, возможностям использования вторичных продуктов, а также ряду экономических вопросов.

Rev. Chim. **14**, 10, p. 581
Д.К. 678.675

Ф. Бутачу и Л. Александру: **Разделение и очистка поливинилового спирта после гидролиза.**

В статье освещены результаты и выводы в связи с разделением и промыванием поливинилового спирта происходящего в результате гидролиза поливинилацетата, с целью приготовления растворов для прядения синтетических волокон на основании этого полимера. Изучено промывание поливинилового спирта разбавленными растворами Na_2SO_4 и водой. Промывание водой производилось при наличии и без предварительной тепловой и химической обработки полимера.

Оптимальная эффективность промывания, то есть глубокая очистка и минимальные потери были достигнуты при промывании водой полимера предварительно подвергнутого тепловой и химической обработке.

Rev. Chim. **14**, 10, p. 596
Д.К. 678.744

Н. Н. Думитреску: **Защитные пленки против воздействия нефтепроизводных и органических растворов.**

Применение защитных пленок на основании поливинилового спирта согласно патенту РНР № 41 946/1962 привело к излечению различных кожных поражений у рабочих, как например: хлорные угри, маслянные угри, экземы вызываемые дизтопливом, сложными эфирами, ряда профессиональных экзем, не связанных с внутренними органическими причинами, микозов и ожогов I и II степени, профессиональных раздражений, зуда и др. Благодаря стерилизирующему действию, кислому pH и вяжущим свойствам пленки увеличивается устойчивость кожи на воздействие вредных веществ, предупреждая контактные дермиты и профессиональные дерматозы.

Rev. Chim. **14**, 10. p. 601
Д.К. 678.744: 614.898

М. Ман и Л. Кристеску: **Скоростное определение моно- и диаммиачного азота в фосфатах аммония.**

Разработан скоростной метод определения соотношения диаммиачный азот — моноаммиачный азот, а также молярного соотношения $NH_3-H_3PO_4$ титрованием, применительно к фосфатам аммония. Метод дает значения сопоставимые со значениями получаемыми классическим методом дистилляции. Быстрота определения дает возможность его использовать в качестве контрольного метода на производстве твердых и жидких удобрений типа фосфатов аммония.

Rev. Chim. **14**, 10, p. 602
Д.К. 631.859.13: 545.2

Г. Вэсару: **Методы разделения устойчивых изотопов. IV. Методы основаниые на иеобратимых процессах**

Освещаются методы разделення стабильных изотопов, основанные иа необратимых процессах: разовая диффузия, массовая днффузия, разделение струей и молекулярная дистиляция.

Для каждого метода уточняется коэффициент разделения; приводятся области применения, а также возможности использования этих методов.

Rev. Chim. **14**, 10, p. 605
Д.К. 539.155.2: 542.63.05

Н. Мургу: **Непрерывный рост экспорта химических продуктов из Румынской Народной Республики.**

В статье освещается развитие румынской химической промышленности, располагающей значительными сырьевыми рессурсами, причем особо отмечаются химические продукты, производство которых в течение последних лет достигло значительното развития. Показан рост экспорта химических продуктов за последние годы, являющийся прямым последствием развития химической промышленности, а также дальнейшие перспективы экспорта в этом секторе.

Rev. Chim. **14**, 10, p. 619
Д.К. 66.003: 382

А. С. Банчу: **Сернокислотная промышленность в РНР.**

Представлено состояние сернокислотной промышленности в Румынской Народной Республике, причем главное внимание отделяется развитию производства в перспективном плане до 1965 г., в сравнении с мировым уровнем.

При этом описываются действующие установки, а также отрасли потребления серной кислоты.

Rev. Chim. **14**, 10, p. 621
Д.К. 661.25

N. Popovici; **Increasing the superphosphate production at the Năvodari superphosphate and sulphuric acid works.**

The paper describes the development of superphosphate production from 150 000 t/year to 450 000 t/year at the Năvodari works.

After presenting the designing premises one discusses the technical solutions adopted as well as the technical and economic reasons which determined their choice.

A series of photographs and schemes are included for an easier comprehension of installation descriptions.

Rev. Chim. **14**, 10, p. 559
D.C. 661.632.2: 631.855

P. Potop: **Obtention of potassium salts from soluble salt deposits. Note II.**

A brief characterization of the potassic ores from indigenous deposits is followed by results of laboratory tests meant to separate the insoluble clay elements from the sylvinitic potassium ore for obtaining a potassic preconcentrate suitable for subsequent utilisation (fertilizer containing 20–30% K_2O raw material for flotation). The utilisation of some indigenous flotation reactives allows to define the flotation conditions of potassic preconcentrates and the elements affecting the flotation yield so as to obtain KCl-rich concentrates.

Rev. Chim. **14**, 10, p. 565
D.C. 661.832.31: 631.835

M. Klang, N. D. Duinea and C. Constantinescu: **Contributions to the oxidation of liquid paraffins to fatty acids.**

The authors describe the continuous oxidation technology of short chain paraffins obtained from Rumanian Diesel oils by adduction with urea. Some information is given concerning the reaction mechanism occuring on using this raw material, where unlike —C—C— paraffins the breaking preferably occurs towards the middle of the chain.

In soft paraffins, this penetration takes place in methylens close to the final methyl group.

Rev. Chim. **14**, 10, p. 574
D.C. 665.123.2

I. Velea, I. Drimuş Cl. Mătasă and C. Cristescu: **A comparison between the principal methods for caprolactame obtention.**

Eight industrializable methods for caprolactame production are compared from the technical and economic viewpoint on the basis of literature data and personal works. The authors are insisting on the

Contents

N. Popovici, Increasing the superphosphate production at the Năvodari superphosphate and sulphuric acid works 559
P. Potop, Obtention of potassium salts from soluble salt deposits. Note II 565
M. Klang, N. D. Duinea and C. Constantinescu, Contributions to the oxidation of liquid paraffins to fatty acids 574
I. Velea, I. Drimuş, Cl. Mătasă and C. Cristescu, A comparison between the principal methods for caprolactame obtention 581
Fl. Butaciu and L. Alexandru, The separation and purification of polyvinyl alcohol after the hydrolisis operation 596
P. Bebeşel, C. Chiotan and C. Renţea, Processing the reactor-irradiated KCl, for the obtention of high specific activity combinations with ^{35}S 599

LABOUR PROTECTION

N. N. Dumitrescu, Protective films with curative action against oil derivatives and organic solvents 601

LABORATORY

M. Man and L. Cristescu, Rapid determination of mono- and diammoniacal nitrogen in ammonium phosphates 602

BRIEF REPORTS

A. T. Balaban, Preparation of boron fluoride 603

CRONICLE 604

THE YOUNG ENGINEER'S GUIDE

Gh. Văsaru, Methods of separating the stable isotopes. IV. Metods based on irreversible processes 605

DOCUMENTATION 610

ECONOMIC NEWS

N. Murgu, Continuous increase of Rumanian chemicals exports 619
A. S. Banciu, The sulphuric acid industry in the R.P.R. 621

REVIEWS 622

chemical technology, specific consumptions and possibilities of utilisation of the by-products as well as on several economci aspects.

Rev. Chim. **14**, 10, p. 581
D.C. 678.675

Fl. Butaciu and L. Alexandru: **The separation and purification of polyvinyl alcohol after the hydrolisis operation.**

The paper contains some results and conclusions concerning the separation and washing of polyvinyl alcohol obtained from the hydrolisis of polyvinyl acetate in view of preparing the spinning solution of synthetic fibres based on this polymer. The washing of polyvinyl alcohol with diluted Na_2SO_4 solutions and water has been studied. The water-washing has been performed with and without a thermic and chemical pre-treatment of the polymer.

The optimum efficiency of washing i.e. an advanced purification at minimum losses was obtained by water-washing the thermically and chemically pre-treated polymer.

Rev. Chim. 14, 10, p. 596
D.C. 678.744

N. N. Dumitrescu: **Protective films with curative action against oil derivatives and organic solvents.**

The application of protective films based on polyvinyl alcohol according to the R.P.R. patent nr. 41.946/1962 led to the healing of several skin lesions such as chloric acnea, oleic acnea, eczemas produced by Diesel oil and esthers, several professional eczemas which are not due to internal organic causes, mycoses, 1-st and 2-nd degree-burns and scalds, professional inflammations, pruritus etc. Due to their sterilizing action, to an acid *p*H and astringent properties the films increase the skin resistance to harmful substances preventing the contact dermites and professional dermatoses.

Rev. Chim. **14**, 10, p. 601
D.C. 678.744 : 614.898

M. Man and L. Cristescu: **Rapid determination of mono- and diammoniacal nitrogen in ammonium phosphates.**

A rapid method has been established for determining by titration the ratio between di-and monoammoniacal nitrogen as well as the $NH_3 - H_3PO_4$ molar ratio, applicable to ammonium phosphate. The values obtained are comparable with those obtained by the classical distillation method. The rapidity of this method allows its application as a fabrication control method for both solid fertilizers and liquid fertilizers of the ammonium phosphate type.

Rev. Chim. **14**, 10, p. 602
D.C. 631.859.13 : 545.2

Gh. Văsaru: **Methods of separating the stable isotopes. IV. Methods based on irreversible processes.**

One describes the methods of separating the stable isotopes based on irreversible processes, namely the gaseous diffussion, mass diffusion, jet separation and molecular distillation. The separation coefficient is defined for each method as well as the uses and application possibilities.

Rev. Chim. **14**, 10, p. 605
D.C. 539.155.2:542.63.05

N. Murgu: **Continuous increase of Rumanian chemicals exports.**

Some information is given concerning the development of the chemical industry of the Rumanian People's Republic, insisting on the products in which important increases have been obtained in recent years. The author emphasizes the progress achieved in exporting chemical products following the development of the chemical industry as well as the future prospects of such exports.

Rev. Chim. **14**, 10, p. 619
D.C. 66.003 : 382

A. S. Banciu: **The sulphuric acid industry in the R.P.R.**

The author describes the present state of the sulphuric acid industry in the R.P.R., insisting on production evolution and prospects until 1965 as compared to world situation. He also discusses the installations involved as well as the distribution fields of sulphuric acid consumption.

Rev. Chim. **14**, 10, p. 621
D.C. 661.25

Sommaire

N. Popovici, Accroissement de la production de superphosphate à l'usine de superphosphates et d'acide sulfurique de Năvodari 599

P. Potop, Obtention des sels de potassium à partir des gisements de sels solubles. Note II 565

M. Klang, N. D. Duinea et C. Constantinescu, Contributions à l'oxydation des paraffines liquides en acides gras 574

I. Velea, I. Drimuş, Cl. Mătasă et C. Cristescu, Comparaison des principales méthodes d'obtention du caprolactame 581

Fl. Butaciu et L. Alexandru, Séparation et purification de l'alcool polyvinylique après l'opération d'hydrolyse 596

P. Bebeşel, C. Chiotan et C. Renţea, Traitement du KCl irradié en réacteur, en vue d'obtenir des combinaisons à haute activité spécifique avec ^{35}S 599

SÉCURITÉ DU TRAVAIL

N. N. Dumitrescu, Films de protection à action curative contre les dérivés pétroliers et les solutions organiques 601

LABORATOIRE

M. Man et L. Cristescu, Détermination rapide de l'azote mono- et diammoniacal dans les phosphates d'ammonium 602

BRÈVES COMMUNICATIONS

A. T. Balaban, Préparation du fluorure de bore 603

CHRONIQUE 604

LE GUIDE DU JEUNE INGÉNIEUR

Gh. Văsaru, Méthodes de séparation des isotopes stables. IV. Méthodes basées sur des processus irréversibles 605

DOCUMENTATION 610

INFORMATIONS ÉCONOMIQUES

N. Murgu, Augmentation continuelle des exportations de produits chimiques de la R.P.R. 619

A. S. Banciu, L'industrie de l'acide sulfurique de la R.P.R. 621

BIBLIOGRAPHIE 622

Inhalt

N. Popovici, Die Steigerung der Superphosphat-Produktion im Werk für Superphosphat und Schwefelsäure Năvodari 559

P. Potop, Die Herstellung von Kalisalzen aus Lagerstätten von löslichen Salzen. II. Notiz 565

M. Klang, N. D. Duinea und C. Constantinescu, Beiträge zur Oxydation von flüssigen Parafinen zu Fettsäuren 574

I. Velea, I. Drimuş, Cl. Mătasă und C. Cristescu, Vergleich zwischen den wichtigsten Herstellungsmethoden von Caprolactam 581

Fl. Butaciu und L. Alexandru, Die Trennung und Reinigung von Polyvinylalkohol nach der Hydrolyse 596

P. Bebeşel, C. Chiotan und C. Renţea, Die Verarbeitung von bestrahltem KCl im Reaktor zwecks Herstellung von ^{35}S-Verbindungen mit erhöhter spezifischer Aktivität 599

ARBEITSSCHUTZ

N. N. Dumitrescu, Schutzfilme mit kurativer Wirkung gegen Erdölderivate und organische Lösungen 601

LABORATORIUM

M. Man und L. Cristescu, Die Schnellbestimmung von mono- und diammoniakalischem Stickstoff in Ammoniumphosphaten 602

KURZREFERATE

A. T. Balaban, Die Herstellung von Borfluorid 603

CHRONIK 604

FÜR DEN JUNGINGENIEUR

Gh. Văsaru, Trennungsmethoden für stabile Isotopen. IV. Methoden auf Basis von nichtreversiblen Prozessen 605

DOKUMENTIERUNG 610

WIRTSCHAFTLICHE INFORMATIONEN

N. Murgu, Die ständige Erweiterung der Ausfuhr von chemischen Produkten der RVR 619

A. S. Banciu, Die Schwefelsäureindustrie der RVR 621

BUCHBESPRECHUNGEN 622

EXCEPTIONAL QUALITY !
PROMPT DELIVERY !

RUMANIAN CHLORO-SODIUM PRODUCTS:

LIQUID CHLORIDE
HYDROCHLORIC ACID
CAUSTIC SODA
SODA ASH
SODIUM BICARBONATE
CHLORIDE OF LIME
CALCIUM CHLORIDE

CHIMIMPORT
BUCUREȘTI

Sole exporters :

CHIMIMPORT

BUCHAREST ✦ BD. REPUBLICII, 10
P.O.B. 525 ✦ TELEPHONE 16.06.36 ✦ TELEX 215

Referative
J 4205/64

MĂRIREA PRODUCȚIEI DE SUPERFOSFAT LA UZINA DE SUPERFOSFAȚI ȘI ACID SULFURIC—NĂVODARI

N. Popovici

Planul de stat prevede o creștere importantă a producției de îngrășăminte în țara noastră pînă în anul 1965, iar în cadrul acestui obiectiv, la uzina din Năvodari au fost date în funcțiune în anul 1962 noi instalații, care au dus la creșterea producției de superfosfat de la 150 000 la 450 000 t/an.

Dintr-un studiu tehnico-economic întocmit anterior, care a stat la baza acestei investiții, a rezultat posibilitatea dezvoltării în condiții foarte economice a capacității de producție a acestei uzine cu 200%.

Noile investiții efectuate la uzina din Năvodari trebuiau să răspundă următoarelor obiective:

1. Realizarea unor instalații auxiliare pentru prepararea fosfaților naturali la nivelul capacității sporite a uzinei, datorită schimbării materiei prime ce se va folosi în viitor: fosforite umede cu granulație pînă la 300 mm, în locul apatitei fin măcinate și uscate.

2. Creșterea capacității de producție pentru superfosfatul praf de la 150 000 la 450 000 t/an.

3. Mărirea capacității de granulare a superfosfatului în vederea prelucrării întregii producții în superfosfat granulat.

4. Dezvoltarea instalației de fluosilicat de sodiu, pentru a se putea prelucra întreaga cantitate de acid fluosilicic obținută prin spălarea gazelor cu fluor, de la fabricarea superfosfatului.

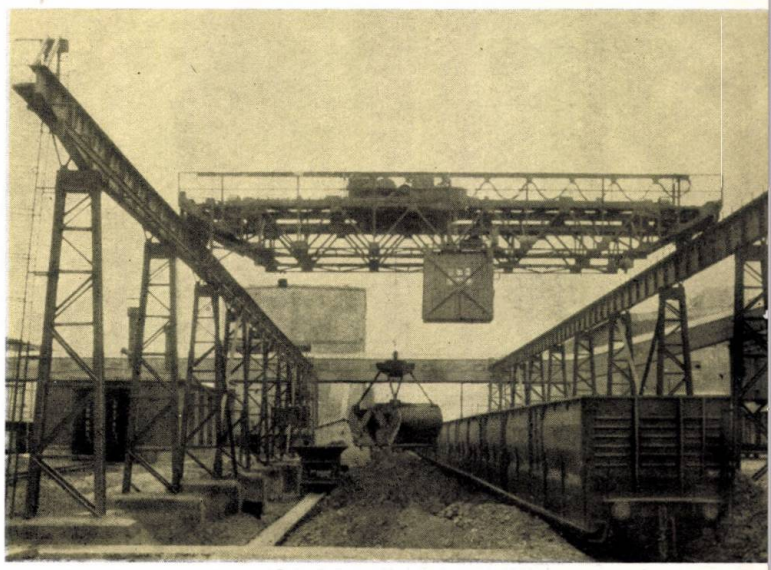
Soluția de ansamblu pentru această dezvoltare a trebuit să țină seamă de o serie de condiții obligatorii, determinate de faptul că inițial platforma uzinei nu a fost concepută în vederea unei astfel de dezvoltări. Prin aceasta, datorită unor posibilități limitate de amplasare a noilor hale, nu s-au putut evita unele transporturi de materiale pe distanțe mai lungi între secțiile ce aveau legături tehnologice directe.

1. Instalațiile auxiliare de transport și preparare a fosforitelor

Uzina din Năvodari va prelucra în viitor fosforite din R. D. Vietnam, care se primesc cu o granulație variată pînă la 300 mm și o umiditate de 10—12%.

Folosirea acestei materii prime cu fosfor a determinat crearea unor secții auxiliare pentru prepararea

Fig. 1. Rampa de descărcare a fosfaților naturali.



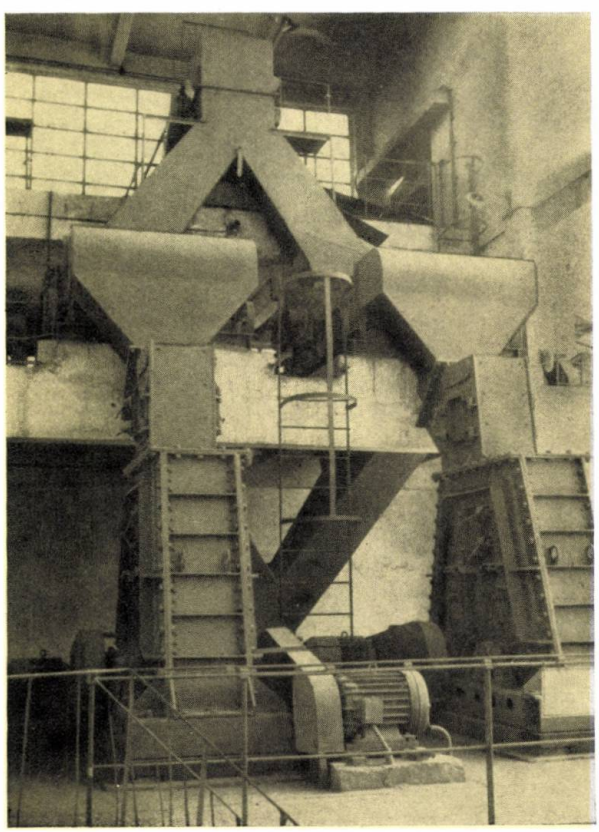
ei, solicitînd un efort de investiții însemnat. A fost necesară construirea unei noi rampe de descărcare, întrucît cele existente nu corespundeau decît unui material fin măcinat și uscat, și a unor stații de concasare și măcinare cu uscare, cu ajutorul cărora fosforita să fie adusă în condițiile de calitate cerute de procesul tehnologic: granulație de 10% refuz pe sita de 1 600 ochiuri/cm² și umiditate sub 1,5%.

Dimensionarea acestor instalații și soluțiile adoptate au ținut seamă atît de modul de aprovizionare cu fosforite, care sînt aduse în transporturi mari pe cale maritimă, cît și de existența unui depozit de materii prime cu o capacitate de circa 40 000 t, mecanizat cu dispozitive de transport: benzi, elevatoare și screpere.

Fosforitele se aduc din portul care se găsește la o distanță de circa 25 km cu navete de vagoane speciale, cu descărcare pe la partea de jos.

Golirea vagoanelor se face pe la ambele părți, în cuva rampei de descărcare, care se găsește la un nivel inferior liniei de cale ferată. Cu ajutorul unui pod rulant cu graifăr avînd cupa de 3 m³, materialul este adus într-un buncăr mobil prevăzut cu alimentator oscilant și care se deplasează de-a lungul întregii rampe, deasupra unei benzi transportoare avînd lățimea de 800 mm (fig. 1). Cu ajutorul unei alte benzi, montată pe o estacadă, fosfatul natural este adus la instalația de concasare. După ce a fost trecut peste un separator electromagnetic, materialul este distribuit pe două site vibratorii, care separă partea sub 35 mm, care reprezintă 65—70% din totalul materialului, iar fracțiunea mare trece direct în cîte o moară cu impact, în care are loc măcinarea pînă la 35 mm.

Fig. 2. Instalația de concasare.



Materialul concasat poate fi transportat direct la instalația de măcinare sau se trimite în depozit. Morile cu impact folosite în această instalație au înlocuit concasoarele oscilante, care au fost întrebuințate în instalațiile mai vechi, obținîndu-se rezultate superioare prin economii de investiții, reducerea cheltuielilor de întreținere, consumul scăzut de energie și calitatea mai bună a materialului măcinat, datorită unui raport de măcinare mai avansat.

Măcinarea fosforitei pînă la finețea de 10% pe sita de 1 600 ochiuri/cm² și uscarea ei se realizează într-o instalație de măcinare în curent de aer, echipată cu mori cu role. Instalația este formată din două linii de 30 t/h fiecare pentru material cu 12% umiditate, sau de 37—38 t/h pentru material cu 8% umiditate.

Instalația este formată dintr-un buncăr mare din beton, din care un dozator cu taler cu debit variabil, reglat automat de gradul de încărcare al morii, asigură alimentarea continuă a instalației. Materialul măcinat este antrenat cu un curent de gaze calde furnizate de două generatoare de gaze, în care se arde păcură.

Materialul antrenat în curentul de gaze este sortat într-un separator de aer, montat deasupra morii, de unde este trecut în două cicloane și apoi într-un filtru cu saci, unde are loc separarea materialului măcinat și uscat. Printr-un sistem de transportoare cu melc, materialul colectat este distribuit în șase buncăre, pe care sînt montate agregatele de desprăfuire și care reprezintă rezerva de zi pentru alimentarea secțiilor de fabricație (fig. 3). Gazele sînt aspirate de către o suflantă și refulate parțial în atmosferă (circa 70%), și o parte sînt recirculate în generatorul de gaze calde.

Supravegherea instalației se face de la un tablou central. Instalația este prevăzută cu o serie de elemente de automatizare pentru menținerea parametrilor principali la valori optime. Instalația lucrează cu parametri superiori, care se evidențiază printr-un consum de energie electrică de 11,5 kWh/t și un consum de combustibil de 1 100 kcal/kg apă.

Considerentele tehnico-economice în alegerea atît a soluțiilor de ansamblu pentru aceste instalații auxiliare, cît și a capacității fiecărei secții în parte au fost următoarele:

Rampa de descărcare, sistemul de transport și instalația de concasare s-au dimensionat la o capacitate care să satisfacă neritmicitatea aducerii fosforitelor din port, avînd o productivitate de 120—130 t/h.

Materialul concasat se depozitează în magazia existentă, căreia nu a fost necesar să i se aducă nici o modificare la sistemele de mecanizare. Instalația de măcinare și uscare a fost dimensionată pentru a prepăti materia primă în ritmul consumului în instalații.

S-a ajuns la concluzia că această schemă este rațională, întrucît se evită costurile suplimentare necesare pentru manipularea fosforitelor datorită depozitărilor intermediare succesive și se micșorează cheltuielile de investiții, prin aceea că se realizează o instalație de măcinare de dimensiuni mai reduse, corespunzător

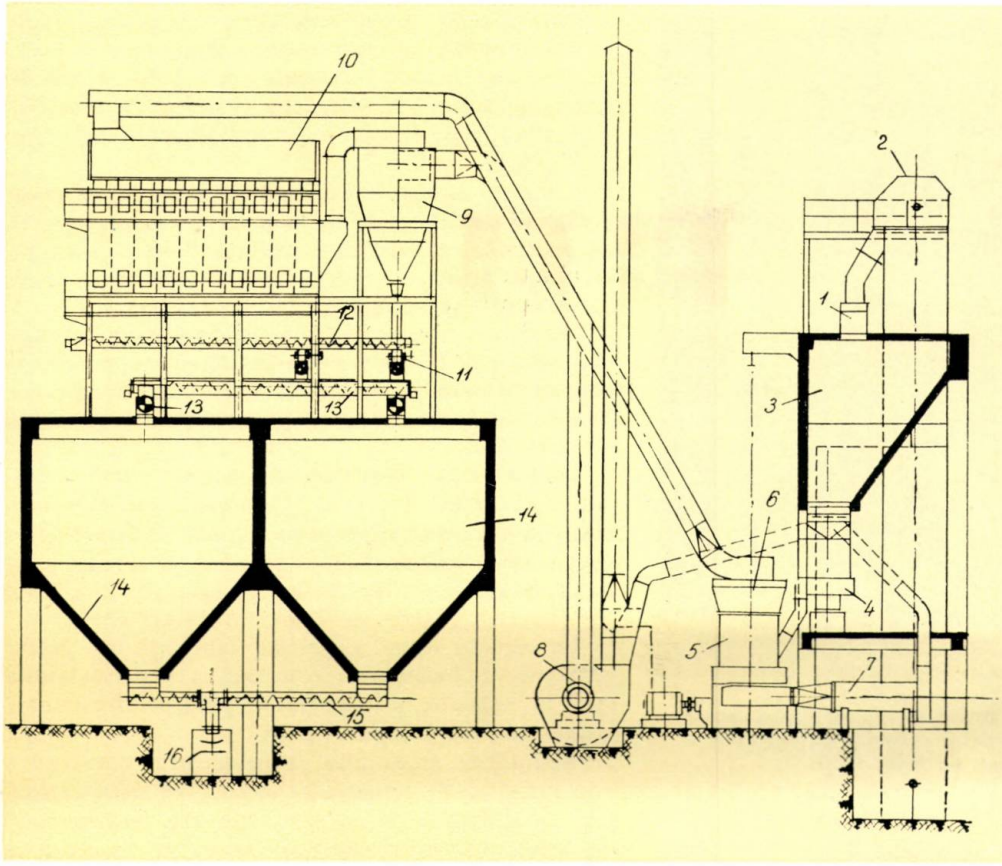


Fig. 3. Instalaţia de măcinare în curent de gaze calde:

1 — bandă de alimentare; *2* — elevator; *3* — buncăr; *4* — alimentator cu taler; *5* — moară; *6* — separator cu aer; *7* — generator de gaze; *8* — suflantă; *9* — ciclon; *10* — filtru cu saci; *11* — dispozitive de descărcare; *12* — transportor cu melc sub filtru; *13* — transportoare colectoare cu melc; *14* — buncăre-tampon de material fin; *15* — dispozitive de descărcare din buncăre; *16* — transportor cu bandă.

cu consumul de materii prime, avînd astfel un grad de folosire foarte bun. De asemenea, se foloseşte în bune condiţii depozitul de fosfaţi naturali existent, manipulîndu-se un material umed, care nu generează praf, şi prin aceasta se evită depozitări şi transporturi multiple ale materialului fin şi uscat, care ar fi creat greutăţi mari în menţinerea unor condiţii de muncă igienice în această parte a instalaţiei.

Realizarea obiectivelor descrise, care are drept scop să aducă fosfatul natural în condiţiile cerute de procesul tehnologic, a fost determinată de calităţile fizice ale noii materii prime folosite la această uzină. Efortul de investiţii pentru această parte reprezintă 28% din totalul investiţiei care a fost necesară pentru mărirea cu 200% a producţiei de superfosfat de la această uzină. Desigur, cheltuielile de exploatare şi întreţinere a acestor instalaţii reprezintă valori importante, care ridică preţul de cost iniţial al materiei prime alături de costurile determinate de amortizarea investiţiilor respective.

2. Creşterea capacităţii de producţie pentru superfosfatul praf de la 150 000 la 450 000 t/an

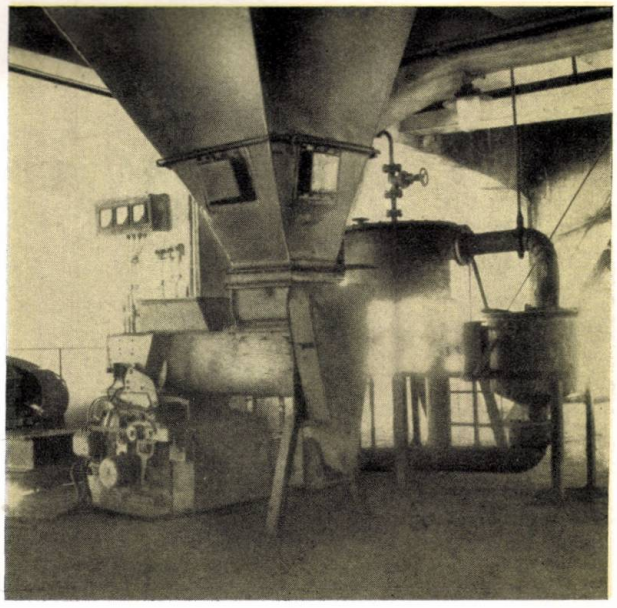
Întrucît o dezvoltare a secţiei de fabricaţie existente şi a depozitului de superfosfat nu era posibilă, s-a realizat o linie nouă, care a fost racordată la un sistem unic de alimentare cu materii prime.

Secţia de fabricaţie este formată din două linii independente, prevăzute cu camere de reacţie cilindrice cu $\varnothing = 7\,000$ mm, avînd funcţionare continuă.

În cadrul secţiei de fabricaţie, alimentarea cu fosforită se face printr-un sistem de şnecuri etanşe, prin care se asigură şi întoarcerea surplusului de material la un buncăr-tampon, comun ambelor reactoare, a cărui capacitate corespunde consumului pe circa 8 ore.

Dozarea fosforitei se realizează cu ajutorul unui cîntar cu cupă basculantă, cu funcţionare automată. O pîlnie avînd la partea inferioară un şnec cu turaţie variabilă, în care descarcă cîntarul, asigură alimentarea

Fig. 4. Instalaţia de dozare a materiilor prime la fabricarea superfosfatului.



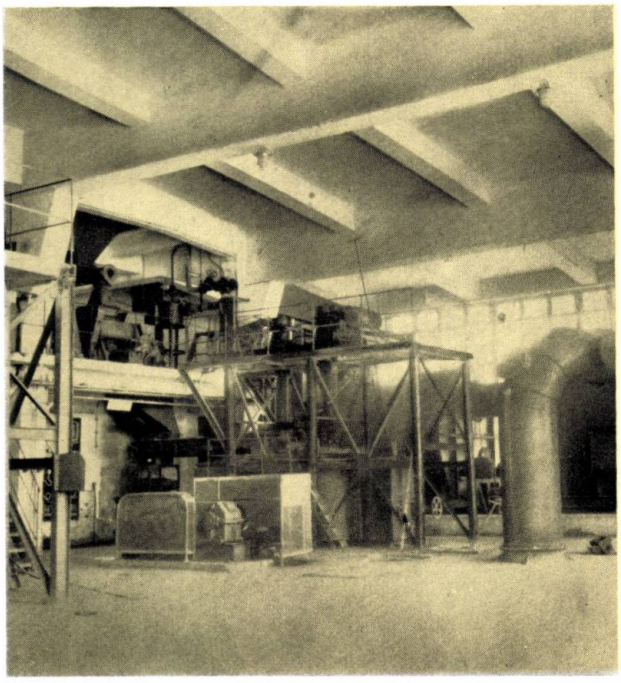
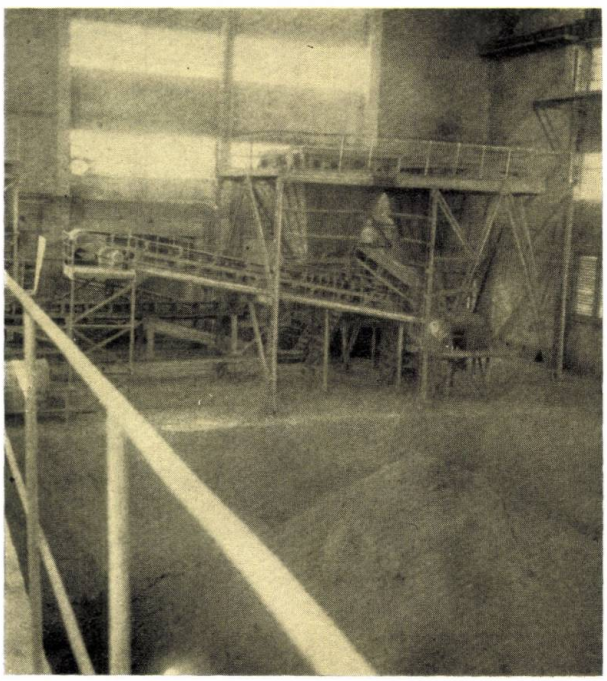


Fig. 5. Ansamblul agregatelor de dozare și amestecare a materiilor prime, precum și camerele de absorbție a gazelor de fluor.

continuă cu material în intervalul dintre două cîntăriri (fig. 4).

Alimentarea cu acid sulfuric este asigurată printr-o instalație automată, cu ajutorul căreia se reglează parametrii tehnologici determinanți: temperatura, concentrația și debitul de acid.

Fig. 6. Instalațiile de expediere a superfosfatului praf din depozit.



Camerele de reacție sînt de o construcție mult îmbunătățită față de cele construite anterior în țară. Printr-o reproiectare judicioasă a întregului sistem de antrenare, s-a mărit rezistența pieselor la uzură și s-au îmbunătățit condițiile de întreținere și reparație a utilajului.

Printr-o așezare rațională a agregatelor celor două linii de fabricație s-a obținut un montaj foarte compact, fără a crea însă neajunsuri în exploatare. S-a reușit astfel ca această hală de fabricație să se realizeze pe o suprafață minimă de 680 m^2.

Depozitul de superfosfat a fost dimensionat pentru o capacitate de 20 000 t, reprezentînd producția acestei secții pe 20 de zile, luîndu-se în considerație necesitatea vînturării superfosfatului pentru a accelera procesul de maturizare.

Depozitul este construit din beton armat prefabricat cu ferme metalice și acoperit cu chesoane. Transportul superfosfatului în depozit se face cu ajutorul a două poduri rulante, montate pe aceeași cale, avînd deschiderea de 23 m, sarcina de 10 t, fiind prevăzute cu graifăr de 4 m^3.

La capătul opus secției de fabricație se găsesc instalația de încărcare mecanizată a superfosfatului praf în vagoane și agregatele pentru alimentarea instalației de granulare (fig. 6).

Avantajele economice realizate prin construirea noii instalații de superfosfat simplu, avînd o capacitate dublă față de prima instalație, sînt ilustrate prin următorii doi indici sintetici: investiția specifică la noua secție reprezintă 50% din aceea realizată la prima instalație, iar prețul de cost obținut a scăzut cu circa 13%.

Aceste rezultate se datoresc în cea mai mare măsură punerii în valoare a unor importante rezerve potențiale care au existat în uzină și care au fost create cu ocazia realizării primei etape și alegerii unor soluții mai economice la proiectarea noilor instalații.

3. Mărirea capacității de granulare a superfosfatului în vederea prelucrării întregii producții în superfosfat granulat

Uzina Năvodari a avut inițial o instalație de granulare care prelucra circa 1/3 din producția de superfosfat, echipată cu un tambur de granulare.

În ultimii șase ani țara noastră a obținut o experiență bogată în folosirea granulatoarelor cu taler. Din anul 1957, cînd s-a realizat primul granulator cu taler avînd diametrul de 2,5 m, în scopul folosirii lui în industria de superfosfat, s-a ajuns să se realizeze în prezent tipuri mult mai mari, pînă la diametrul de 5 m, și de o construcție perfecționată. În acest timp s-a extins folosirea granulatoarelor cu taler în numeroase sectoare, cum ar fi industria cimentului, a metalurgiei neferoase, a îngrășămintelor etc.

Din experiența acumulată s-a ajuns la concluzia că, în opoziție cu unele date din literatura de specialitate, nu este recomandabilă granularea pe taler a superfosfatului fără uscare, în instalații industriale ce lucrează în flux continuu. Deși granularea pe taler a superfosfatului se face la un conținut de apă redus, de 11—12%, rezistența mecanică a granulelor este foarte mică, acestea sfărîmîndu-se în mare măsură

la depozitare și manipulare. Numai în cazul cînd superfosfatul granulat se supune în continuare operației de amonizare cu amoniac gaz și apoi se răcește înainte de depozitare, se pot obține granule cu o rezistență satisfăcătoare, astfel ca să nu mai fie nevoie de o fază suplimentară de uscare.

Întrucît la noi în țară s-au dezvoltat la nivel industrial două tehnologii de granulare a superfosfatului, cu tambur și cu taler, proiectarea noii instalații de granulare de la uzina Năvodari a fost precedată de un studiu tehnico-economic comparativ. Din studiu au rezultat avantaje economice în favoarea procedeului cu taler, care necesită o investiție specifică mai mică cu 4% și realizează un preț de cost mai scăzut cu 7%. La aceasta s-a adăugat și calitatea superioară a granulelor obținute pe taler, datorită uniformității lor și unui procent de produs util superior față de granulele obținute în tambur. Avantajul în favoarea sistemului de granulare cu taler se datorește faptului că umiditatea necesară procesului de granulare este aproape jumătate față de cazul folosirii procedeului cu tambur, ceea ce determină dimensiuni mai mici la o parte din utilaje și consumuri mai reduse de utilități.

Pe baza concluziilor din studiul tehnico-economic asupra celor două procedee de granulare, s-a trecut la proiectarea și realizarea instalației de granulare pe baza unei scheme proprii de granulare pe taler, cu uscare.

Noua instalație de granulare poate fi alimentată de ambele instalații de superfosfat praf.

Superfosfatul macerat se transportă la buncărele instalației de granulare printr-un sistem de benzi speciale, prin a căror construcție se reduce simțitor tendința de aglomerare a materialului pe role (fig. 7).

Cu ajutorul unor benzi dozatoare, prevăzute cu separator electromagnetic, superfosfatul se alimentează continuu pe fiecare taler de granulare în parte. Pe taler se adaugă cantitatea de apă necesară procesului de granulare, și înainte de a părăsi talerul granulele se pudrează cu un material de neutralizare; apoi, cu ajutorul unor benzi transportoare, superfosfatul granulat se aduce la uscătorul rotativ, care este prevăzut cu o construcție interioară specială, pentru a se evita lipirea materialului în primele zone la intrarea în cuptor, și, totodată, pentru a realiza o productivitate superioară (fig. 8).

Superfosfatul granulat părăsește uscătorul avînd o umiditate de 3—3,5% și este transportat mecanic la o instalație de sortare, de unde partea utilă (2—4 mm) este trimisă în depozitul de material vrac sau la stația de însăcuire. Fracțiunea grobă (peste 4 mm) se concasează într-un valț și se reintroduce la sitare, iar fracțiunea fină (sub 2 mm) se readuce la granulare.

Gazele de ardere părăsesc uscătorul rotativ la o temperatură de 105—110°C și trec printr-o baterie de cicloane unde se separă cea mai mare parte a prafului antrenat (fig. 9) și apoi sînt aspirate de un ventilator și refulate printr-un scruber de spălare și un separator de picături la un coș de dispersie.

Întreaga instalație de purificare a gazelor este montată în aer liber pe platforma de deasupra uscătoarelor rotative. Întregul circuit al gazelor, pînă la scruberul de spălare, este izolat termic, pentru a se evita condensările ce provoacă înfundarea traseului. Scruberul este căptușit antiacid cu chit și plăci de diabaz, iar circuitul soluției de spălare a gazelor este confecționat din oțel căptușit cu cauciuc.

Prin montajul în aer liber a acestei părți din instalație s-a redus volumul investiției. Aceasta necesită menținerea riguroasă a regimului de temperatură în circuitul gazelor, întrucît prin scăderea temperaturii lor sub 90°C se produc condensări, care duc

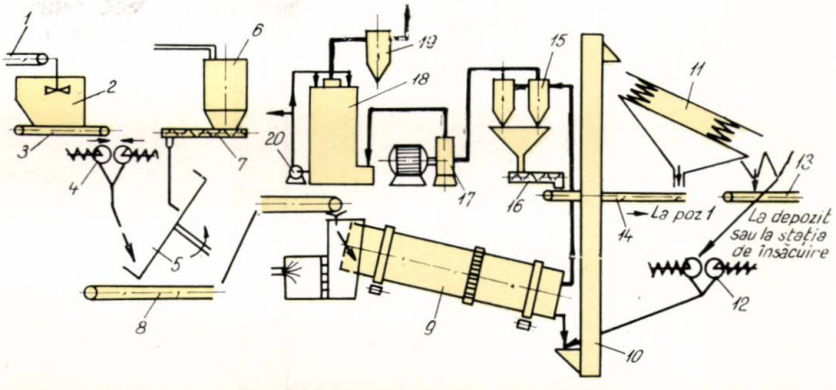
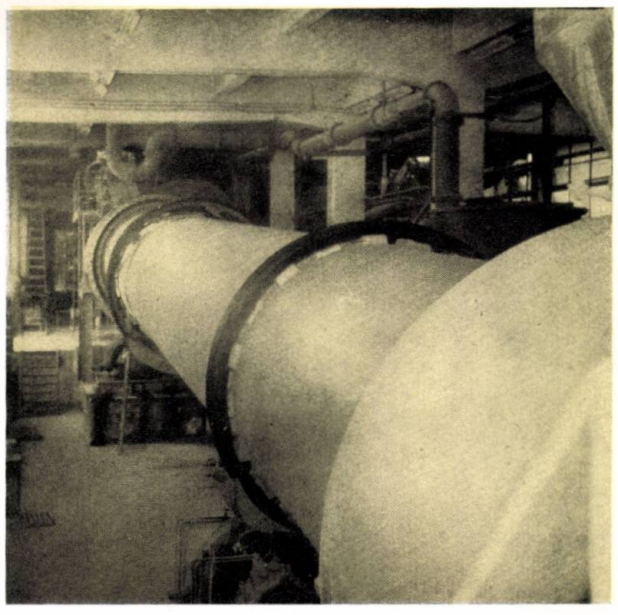


Fig. 7. Schema tehnologică a instalației de granulare cu taler cu uscare:
1 — bandă de alimentare; *2* — buncăr; *3* — bandă dozatoare; *4* — valț; *5* — granulator cu taler; *6* — buncăr pentru materialul de pudrare; *7* — dozator melc; *8* — bandă de transport; *9* — uscător; *10* — elevator; *11* — sită dublă; *12* — valț; *13, 14* — benzi de transport; *15* — ciclon; *16* — transportor melc; *17* — exhaustor; *18* — scruber; *19* — separator de picături; *20* — pompă.

Fig. 8. Uscător rotativ pentru superfosfatul granulat.



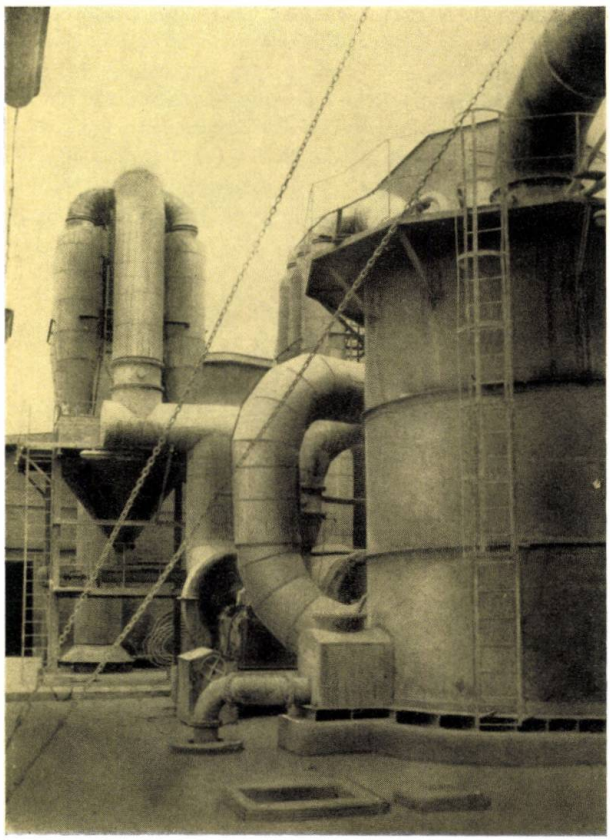


Fig. 9. Secția de purificare a gazelor din instalația de granulare a superfosfatului.

la înfundarea circuitului. Micșorarea temperaturii gazelor are ca efect și o creștere a tendinței de aderare a prafului antrenat de gaze pe rotorul ventilatorului, producînd dezechilibrarea lui. Un rezultat concludent asupra soluției de montaj care s-a ales se va putea obține numai după o perioadă de funcționare a instalației pe timp friguros.

Superfosfatul granulat se expediază ambalat în saci de hîrtie cusuți, sau, în unele cazuri, în vrac.

Depozitul de superfosfat granulat vrac reprezintă o rezervă de circa trei zile. Încărcarea depozitului se realizează cu o bandă de transport montată de-a lungul depozitului, în partea lui superioară. Cu ajutorul unui pod rulant cu graifăr se alimentează stația de însăcuire sau punctul de încărcare în vrac, care are o capacitate de circa 500—600 t/zi.

Consumurile specifice calculate pentru noua instalație de granulare sînt următoarele: calcar măcinat — 0,05 t/t; energie electrică — 10 kWh/t; apă industrială — 0,3 m^3/t și combustibil — 0,015 t/t. Prețul de cost estimat la noua instalație de superfosfat granulat este cu 16% mai mic decît cel obținut în veghea instalație de granulare.

4. Dezvoltarea instalației de fluosilicat de sodiu

După o determinare exactă a rezervelor disponibile din instalația existentă de fluosilicat de sodiu, aceasta a fost completată cu utilajele necesare în vederea ridicării capacității de producție a întregii secții, pentru a putea prelucra cantitatea mărită de acid fluosilicic, rezultat din cele două instalații de superfosfat.

O schimbare a procesului tehnologic s-a realizat la faza de uscare a fluosilicatului, unde s-a prevăzut înlocuirea sistemului de uscare cu șnec, prin uscarea în coloană pneumatică. Această metodă modernă de uscare, care fusese verificată anterior într-o altă instalație, asigură o conducere ușoară a procesului de uscare, dînd un produs de calitate superioară.

★

Proiectarea integrală la noi în țară a tuturor lucrărilor pentru dezvoltarea uzinei Năvodari și echiparea ei cu utilaje indigene, cu excepția unei părți a instalației de măcinare a fosforitelor, au fost posibile datorită unei bogate experiențe pe care o avem în acest domeniu.

Dezvoltarea producției uzinei Năvodari cu 200% în condiții economice foarte avantajoase reprezintă un exemplu evident de valorificare a unor rezerve interne importante, care a fost posibilă printr-o reconsiderare a premiselor de proiectare și prin introducerea elementelor de tehnică modernă la realizarea noilor instalații.

P. Potop

Obținerea sărurilor de potasiu din zăcămintele de săruri solubile

Nota II

Lucrările de prospectare și explorare executate în ultimul deceniu în regiunea subcarpatică orientală au precizat caracteristicile celor două zăcăminte de săruri minerale potaso-magneziene de la Tg. Ocna — Gălean și Tazlău, care prin rezervele evaluate pot asigura materia primă pentru o viitoare industrie de săruri potasice.

Avînd această bază de materie primă potasică, există posibilitatea de a se asigura, după cum este prevăzut în planul de dezvoltare a economiei naționale pe 15 ani, cantitatea de săruri potasice minim necesară obținerii unui raport N:P:K optim pentru culturile agricole în vederea asigurării sporirii de aproximativ trei ori a producției agricole.

După cum s-a arătat anterior, din rezultatele obținute la prospectare, zăcămîntul de la Tg. Ocna — Gălean [1] se caracterizează printr-o frămîntare puternică a straturilor, din care cauză minereul potasic nu apare în straturi suprapuse, ci ca un amestec intim cu marne, argile și sare (halit) sub forma unor brecii de sare.

Explorarea ulterioară prin lucrări miniere în galerii a arătat aceeași variație a compoziției chimice și mineralogice, care se poate urmări în tabela 1, în diverse puncte de recoltare.

Pe de altă parte, variația și complexitatea minereului nu se manifestă numai în mare, pe întreg zăcămîntul, ci și în detaliu, în cadrul unui singur punct de observație, după cum se constată din analiza mineralogică redată în figura 1.

Examenul mineralogic al probelor executat în secțiuni subțiri sau în pulberi (mai ales acolo unde sărurile, fiind prinse în materialul argilos, nu s-au putut confecționa secțiuni), realizat în cadrul

Tabela 1

COMPOZIȚIA PROBELOR MEDII EXTRASE PRIN LUCRĂRI MINIERE DIN ZĂCĂMÎNTUL DE LA TG. OCNA—GĂLEAN

Componenții, %	Proba I	Proba II	Proba III	Proba IV	Proba medie orizont 100 m
Compoziție chimică					
Insolubil în apă	40,43	27,25	26,20	16,35	41,80
Ca	1,95	2,35	2,74	3,00	1,27
Mg	urme	1,45	2,62	1,40	0,49
Na	14,47	19,31	14,89	23,60	13,20
K	9,58	4,34	4,84	2,63	9,32
SO_4	4,59	10,89	17,33	13,00	4,29
Cl	29,40	32,79	27,41	37,37	29,30
Compoziție constituțională calculată					
$CaSO_4$	6,64	8,10	9,24	10,40	4,32
$MgSO_4$	—	6,43	13,33	7,20	1,55
$MgCl_2$	—	0,64	—	—	0,702
K_2SO_4	—	—	0,68	0,98	—
KCl	17,55	8,30	9,49	4,18	17,64
NaCl	34,07	46,69	37,71	60,06	33,57
Insolubil în apă	40,43	27,25	26,20	16,35	41,80

M.I.P.C. (în 1960), a arătat că mineralele mai frecvente sînt halitul + silvina + kainitul, picromeritul sau silvina + kainitul + picromeritul cu apariții mai rare de polihalit și langbainit. În majoritatea cazurilor nu este vorba de o masă de săruri, ci de un ansamblu de săruri și material argilos, care variază de la marne argiloase pînă la brecia cimentată cu săruri.

Deși minereul are în alcătuirea sa o mare cantitate de material argilos, totuși sărurile sînt practic

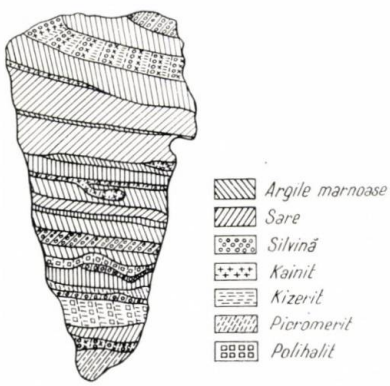


Fig. 1. Variația compoziției mineralogice într-un punct de observație.

lipsite de material argilos în compoziția lor, asociația făcîndu-se la o scară mai mare, și nu în detaliu. Din această cauză apare o variație largă a compoziției, atît pe întregul zăcămînt cît și în detaliu.

Mineralele de săruri formează de obicei asociații foarte strînse, de natură primară (halit + kiserit), cu dimensiuni de peste 1 mm, și, mai ales, de natură secundară (silvina + kainit) unde apare o întrepătrundere puternică între minerale și cimenturile de dimensiuni foarte mici, care reprezintă, de cele mai multe ori, resturi dintr-un mineral în masa celuilalt sau începuturi de înlocuire a unui mineral cu altul. Din această cauză, aceste asociații au dimensiuni de ordinul 0,1 mm și mai mici, care reprezintă de fapt un tip genetic deosebit de mineralele primare, producînd, prin dimensiunile lor, greutăți la separarea componenților.

Prospectarea și explorarea zăcămîntului de la Tazlău au lărgit foarte mult baza de materii prime potaso-magneziene. Din datele obținute din lucrările prin sondaje se constată aceeași frămîntare a zăcămîntului, care se caracterizează tot printr-o variație puternică a conținutului în K_2O ce apare în special la adîncimi de 200—400 m. Analizele chimice și mineralogice au arătat conținuturi variabile de halit, kainit și langbainit, pe lîngă polihalit și puțină silvină, care reprezintă din punct de vedere chimic amestecuri de K_2SO_4, $MgSO_4$ și KCl, care în unele porțiuni reprezintă constituenții preponderenți, după cum se poate urmări în figura 2.

Este demn de menționat că, deși materialul argilos apare în mod similar ca în zăcămîntul de la Gălean, gradul de asociere a mineralelor este relativ grob, o bună parte avînd dimensiuni de peste 1 mm.

Apariția de elemente mineralogice la grade de concrescență diferite arată de la început că procesul separării constituenților este dificil, mai ales în prezența unei cantități mari de material argilos, care prezintă o granulație foarte fină, cu tendință coloidală. Pe de altă parte, amestecarea intimă a argilei în formele brecioase, unde datorită proceselor de transformare ulterioară apar și minerale microcristaline, determină, la desfacerea argilei în procesul de leșiere, o separare a microcristalelor de săruri, care, avînd o greutate specifică mai mică decît a argilei, se separă greu de aceasta.

Și în cazul minereurilor unde apar macrocristale de săruri, la separarea argilei prin leșiere apare și o antrenare de microcristale de natură secundară din asociațiile mineralogice.

Prezența sterilului insolubil în apă, sub formă de argile marnoase sau chiar marno-calcaroase cu incluziuni de gresie, în concentrații de 8—50%, este o caracteristică a minereului nostru potasic de la Tg. Ocna—Gălean, alături de o predominare a silvinitului în anumite regiuni.

După cum s-a arătat într-un articol anterior [1], zăcămintele de săruri potasice din lume au un conținut redus în insolubil în apă (3—5%) și un conținut ridicat în K_2O. Concentrația mare a sterilului argilo-marnos alături de conținuturi medii în K_2O, de 8—10%, ridică probleme în tehnologia de fabricație, în vederea asigurării unui proces rentabil, în care pierderile de K_2O să intre în limitele economice admisibile.

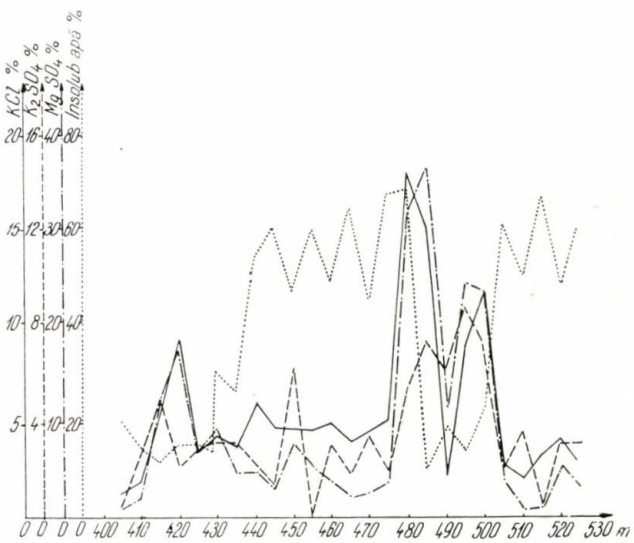


Fig. 2. Variația compoziției chimice în profilul unei carote din zăcămîntul de la Tazlău.

Studiile executate în U.R.S.S. au arătat posibilitatea prelucrării minereurilor potasico-silvinitice pe linia dizolvării la cald, însă conținuturi prea mari de insolubil defavorizează procesul prin pierderi de KCl în șlamul argilos rezidual, pierderi ce pot depăși 10% K_2O [2]. Astfel, la minereuri cu 20—40% insolubil, randamente bune la extracția KCl se pot obține numai la concentrații de peste 10% K_2O, cînd pierde-

rile de KCl în reziduul argilos scad la circa 11% K_2O; în aceste condiții, randamentul general de extracție este de 85%, obținîndu-se o clorură de potasiu cu 94% KCl. La conținuturi mai mici de K_2O în minereu (2,9—8%) și la concentrații de 28—58% insolubil pierderile de KCl în nămol cresc la peste 27% K_2O, randamentul general de extracție fiind complet dezavantajos (4—13%).

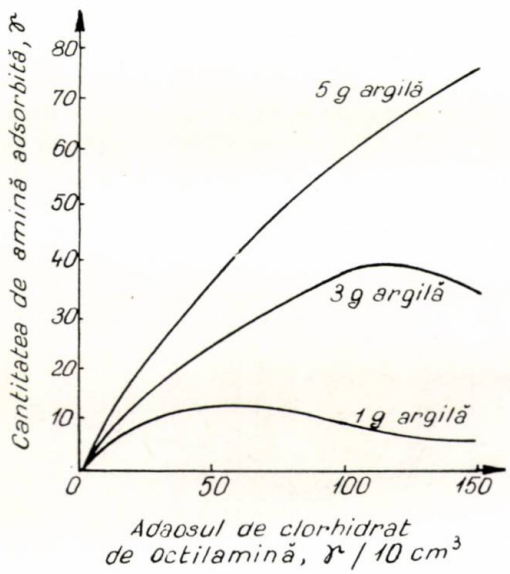


Fig. 3. Adsorbția aminelor grase (reactiv de flotare) pe argilă.

Din aceste considerente ar părea că prelucrarea minereurilor potasice silvinitice cu concentrații reduse în K_2O (sub 8%) și conținuturi ridicate în insolubil ar fi nerentabilă prin metoda dizolvării.

Prelucrarea fizico-mecanică, deși oferă posibilități mai mari, nu este indicată, deoarece argila, așa cum reiese și din literatura de specialitate, are o influență negativă în procesul de flotare, prin fenomenul de «înghițire» a reactivilor de flotare, după cum se poate urmări în figura 3.

Cerințele mereu crescînde de îngrășăminte chimice și necesitățile reducerii prețului de cost au făcut să apară tehnologii de fabricație îmbunătățite adaptate fiecărui tip de minereu. În prezent nu se mai aplică tehnologii de lucru unitare, ci tehnologii de fabricație complexe, în care se realizează atît înnobilarea minereului prin separarea sterilului, cît și extragerea componenților potasici prin metode fizico-mecanice (flotație, medii dense etc.), electrostatice sau chiar metode de dizolvare cu recuperarea produșilor utili din reziduurile de fabricație. Pe de altă parte, este semnificativ că în ultimul timp se dă o atenție deosebită fabricării unor preconcentrate cu prețuri reduse și care au o utilizare locală (cum este cazul minereului langbainito-kainitic din regiunea subcarpatică a U.R.S.S.).

Rezultatele încercărilor de laborator pentru prelucrarea minereului potasic de la Tg. Ocna—Gălean

Preponderența silvinitului, deși în concentrații de maximum 15%, simplifică într-un anumit fel linia de valorificare, mai ales că sărurile de magneziu apar în concentrații reduse, iar celelalte elemente valorificabile, ca Br_2, J_2, Cs, Rb, Li, nu au fost identificate în probele medii.

Conținutul ridicat în insolubil și concentrația aproximativ redusă în săruri potasice au pus sub semnul întrebării rentabilitatea valorificării acestui minereu prin metoda clasică de prelucrare (dizolvare selectivă la cald).

Încercările efectuate pe această cale direct din minereul măcinat au arătat că prețul de cost al KCl rezultate (cristale cu 95—97% KCl obținute prin cristalizare la vid) variază de la 850 lei/t (în cazul prelucării unui minereu cu 20% KCl și 30% insolubil, la care s-a obținut un randament de valorificare a KCl de 65%) la 2 500 lei/t (în cazul minereului cu 7% KCl și 21% insolubil), variația fiind în special determinată de conținutul în săruri de potasiu. Conținutul în insolubil produce greutăți la faza de dizolvare, prin aceea că necesită două-trei trepte de dizolvare pentru a asigura un raport optim solid/lichid care să aibă o bună vîscozitate și să permită obținerea unor soluții saturate la cald, în KCl. În același timp, dizolvarea este îngreuiată întrucît necesită un timp de dizolvare de peste 40 min, cînd se obțin randamente de dizolvare de maximun 92%. În plus, barbotina, avînd o vîscozitate mare, îngreuiază foarte mult decantarea șlamului argilos. Raportul NaCl/KCl din minereu fiind variabil, se ajunge, în final, la cristalizare, la separarea unui amestec de cristale de NaCl și KCl, care ulterior trebuie separate prin alte metode.

Din această cauză, obiectivul principal al cercetărilor a fost în primul rînd îndepărtarea sterilului argilos, cu realizarea în același timp a unui preconcentrat cu conținut mărit în K_2O, care ulterior să poată fi prelucrat fie prin flotare, fie prin dizolvare. Flotarea directă nu a fost posibilă din cauza consumului ridicat de reactivi provocat de adsorbția pe materialul argilos.

Încercările de separare a insolubilului au fost îndreptate spre o separare pe cale uscată sau umedă. Minereul potasic indigen, prin natura lui brecioasă, în amestec cu diaclazele marno-argiloase are o rezistență la compresiune cu circa 10—20% mai mică decît sarea gemă din aceeași regiune, ea variind între 150 și 400 kg/cm³, în funcție de stratificația probelor.

Măcinarea uscată a minereului urmată de o sortare uscată pe site (luînd în considerație diferența de friabilitate a argilei și sărurilor) nu a dat rezultate pentru separarea insolubilului, după cum se poate urmări în figura 4, în care se redau randamentele de separare pe diferite clase granulometrice în raport cu compoziția probei medii, considerată 100%. De asemenea, sortarea pneumatică a minereului măcinat uscat (la o granulație de 0—0,5 mm) nu a permis separarea argilei.

Plecînd de la faptul că argila se umflă în contact cu apa și că ea nu intră în structura de detaliu a cristalelor de săruri, s-a urmărit separarea ei prin deșlămare din barbotine obținute de la măcinarea umedă a minereului cu saramură saturată în componenții solubili ai minereului. Multiplele încercări executate

au arătat însă că prin măcinarea umedă cu clasare, chiar numai timp de 3 min, apare o fracțiune mai mică de 0,06 mm, care conține peste 50% din sărurile de potasiu alături de 80—85% din insolubil. Acest lucru a verificat concluziile analizelor mineralogice și a arătat că în procesul separării argilei nu este necesară o măcinare umedă a minereului, ci o simplă măcinare grobă în valțuri (la 3—5 mm) urmată de o simplă tratare cu saramură saturată — cînd în fracțiunea fină

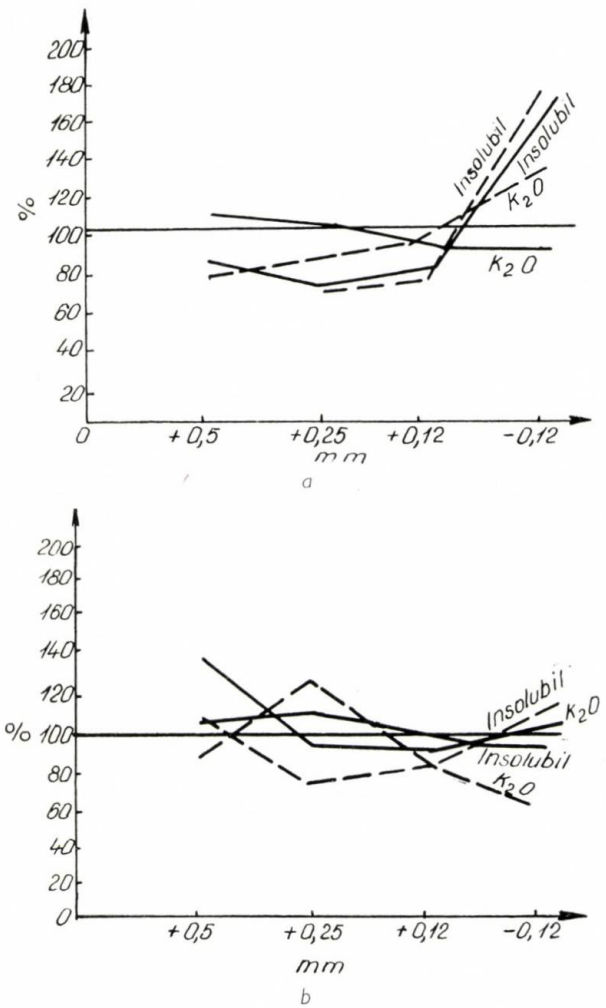


Fig. 4. *a* și *b* Variația conținutului în K_2O și insolubil în probele separate uscat:

a — proba *A* { Insolub. 20,78%; K_2O 4,64%
- - - proba *D* { Insolub. 4,97%; K_2O 3,74%
b — proba 20 { Insolub. 27,21%; K_2O 2,28%
- - - proba 80 { Insolub. 47,14%; K_2O 8,75%

(—0,06 mm) se găsesc circa 90% din argilă și numai 25—30% din sărurile de potasiu. Interesant este că prin agitarea ulterioară și frecarea particulelor între ele în timpul pompării barbotinei (cu raport solid/lichid = 1/2,5), se continuă efectul de desfacere a particulelor de săruri, procentul de particule sub 0,06 mm crescînd de la 7,5% în minereul brut la 30% după înmuiere (minereul conține 32% insolubil), la 33% după 10 min de pompare și la 44% după 60 min de pompare.

Încercările de separare a argilei dispersate în mediul de saramură de cristalele de săruri s-au făcut în conuri clasoare, aparate decantoare — îngroșătoare tip Dorr și hidrocicloane. Rezultate bune s-au obținut în aparatele Dorr și în hidrocicloane. În decantoarele Dorr, la o viteză de înaintare a barbotinei (cu raport $S/L = 1/2,5$ și densitate = 1,37—1,4) de 0,007 m/s, se pot separa pe la partea superioară circa 90% din materialul argilos în trei trepte de deșlămare, sub forma unui șlam cu un raport $S/L = 1/10$. Cristalele de săruri se separă pe la fundul decantoarelor sub forma unei barbotine cu raport $S/L = 1/0,7$, conținutul în insolubil al produsului final fiind de 3—6%, față de 30% în materialul inițial; acest insolubil este format din particule grobe (1 — 3 mm) constituite din calcar

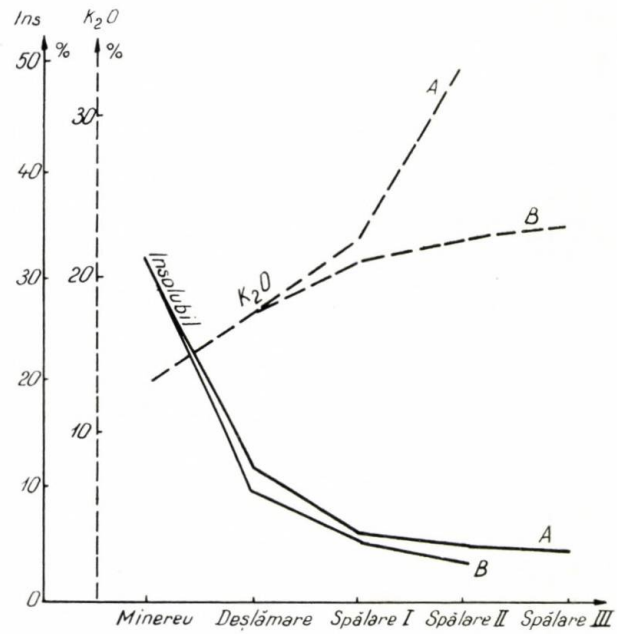


Fig. 5. Variația conținutului în K_2O și insolubil în probele deșlămate.

și gresie (determinate prin analiză chimică și mineralogică). Gradul de antrenare a sărurilor de potasiu în șlamul argilos este de 25—60% în funcție de minereul potasic (respectiv conținutul de microcristale de ordinul a 0,1 mm) și de viteza fluidului în aparat. În figura 5 se poate urmări variația concentrației în K_2O și insolubil în preconcentratele de săruri obținute din două probe medii de minereu potasic cu un conținut de 12% K_2O și 30% insolubil, la diverse faze de deșlămare și spălare a sării (trepte de deșlămare). Proba *B* a fost executată cu o viteză a fluidului de 0,01 m/s.

Din cauza antrenărilor diferite de săruri potasice, care sînt determinate de modul de concreștere a cristalelor și de mărimea cristalelor, se impune un compromis în operația de deșlămare, respectiv obținerea unui preconcentrat cu un conținut mai mare de insolubil, pentru a nu avea pierderi în KCl mai mari de 30% K_2O.

Preconcentratul obținut, conținînd 20—30% K_2O și 3—6% steril, poate fi utilizat ca atare ca îngră-

şămînt potasic [similar cu îngrăşămîntul cu 30% substanţă activă (K_2O) livrat de R.D.G.], în acelaşi timp el reprezentînd o materie primă optimă pentru o prelucrare ulterioară, fie prin dizolvare, fie prin flotare. Lipsa materialului argilos asigură indici buni tehnologici, în special în procesul de flotare.

Pentru recuperarea sărurilor de potasiu antrenate în şlamul argilos a fost necesară o dizolvare a acestora prin procedeul dizolvării totale. În acest scop s-a urmărit spălarea nămolului argilos în contracurent cu apă caldă la 70—90°C, respectiv saramură în prima fază de spălare, recuperînd astfel şi KCl din saramura în care se găseşte nămolul argilos. Apa se adaugă la ultima treaptă de spălare, iar prin circulaţia în contracurent se dizolvă cristalele de săruri potasice. Viteza de circulaţie necesară pentru obţinerea unor soluţii limpezi este de circa 0,0005 m/s. La spălarea nămolului sînt posibile două variante:

— utilizarea la spălare numai a cantităţii de apă necesare dizolvării sării potasice, cu formarea unei saramuri saturate care însă nu acoperă pierderile de soluţii din circuit (cu nămolul, cu sterilul din prelucrare şi cu sărurile potasice). În acest caz este necesară completarea circuitului cu saramuri saturate rezultate dintr-o fază separată de dizolvare a minereului;

— a doua variantă permite păstrarea unui bilanţ închis al soluţiilor din circuit, prin utilizarea la spălare a unei cantităţi de apă care să înlocuiască pierderile de soluţie din prelucrare. În această situaţie, la spălare se introduce o cantitate de apă aproape dublă faţă de necesarul dizolvării sărurilor potasice, astfel că, în final, la spălarea noroiului rezultă o saramură nesaturată, care în circuit va dizolva o parte din sărurile din minereu. Metoda permite însă recuperarea a circa 85—90% din sărurile antrenate în nămol. Concentraţia la saturaţie este asigurată de o treaptă de evaporare în vid care are şi rolul unui regulator al temperaturii din circuit.

În încercările efectuate a fost utilizată prima variantă, care a asigurat un randament total de recuperare a K din nămol de ~75%, obţinîndu-se în final o soluţie saturată în săruri, care nu a deranjat echilibrul în celelalte faze de lucru. Nămolul spălat în patru trepte şi îngroşat la un raport $S/L = 1/1{,}5$ este evacuat la bazinul de deşeuri, de unde este pompat la rambleierea salinei după separarea soluţiei. Filtrarea acestui nămol argilos pentru o recuperare mai bună a sărurilor de potasiu nu a dat rezultate satisfăcătoare. Randamentul total de recuperare al K este de 92,5% după operaţia de separare a insolubilului şi recuperare a sărurilor.

Pentru mărirea vitezelor de decantare la spălarea în contracurent s-au adăugat diferiţi agenţi coagulanţi, dintre care celusolul (carboximetilceluloza), amidonul, cleiul de oase, poliacrilamida şi poliacrilatul de sodiu au dat rezultate bune. La $p\mathrm{H} = 5$, cît are barbotina de nămol, în saramură, poliacrilatul de sodiu a dat rezultatele cele mai bune la un consum de 500 g/t şlam argilos uscat, respectiv 150 g/t minereu potasic. S-a constatat că adaosul de agent coagulant trebuie făcut după separarea sărurilor, deoarece adaosul făcut înainte de deşlămare dublează consumul de reactiv pentru acelaşi efect, mărind totodată gradul de antrenare a sărurilor. Efectul maxim de floculare se obţine după un contact cu şlamul de minimum 15 min.

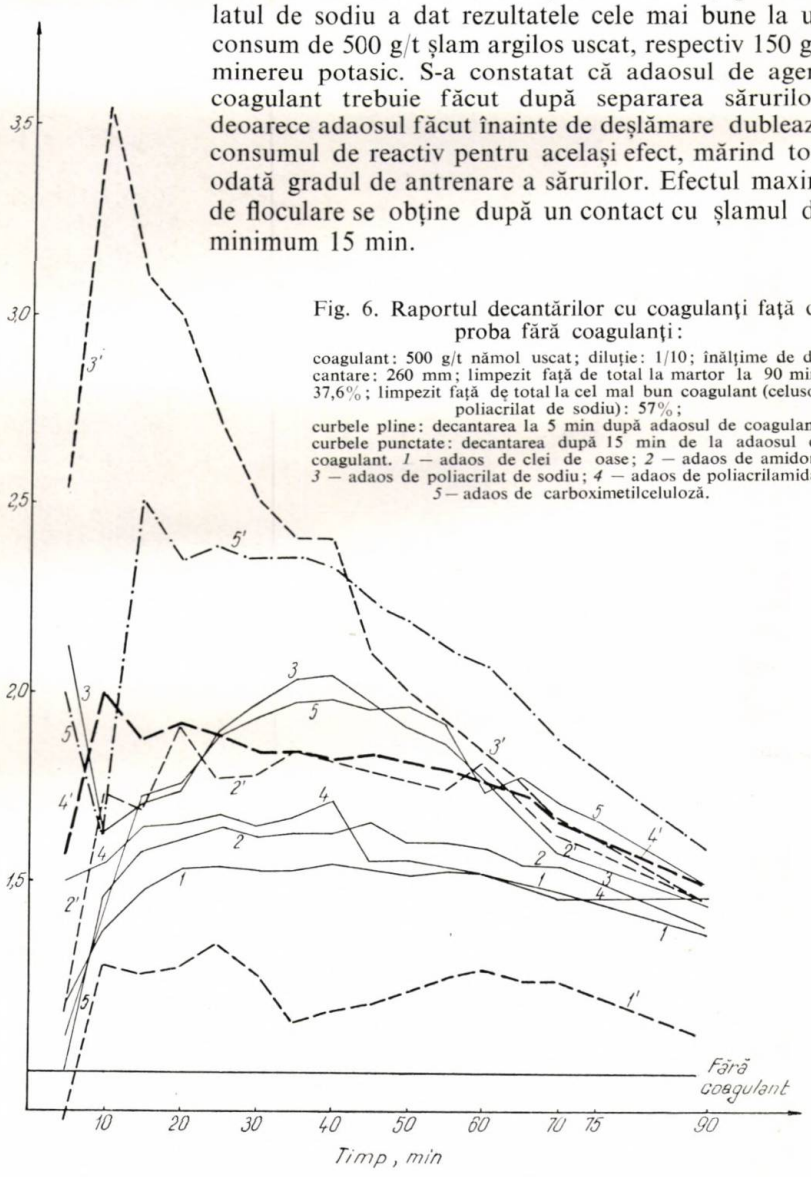


Fig. 6. Raportul decantărilor cu coagulanţi faţă de proba fără coagulanţi:
coagulant: 500 g/t nămol uscat; diluţie: 1/10; înălţime de decantare: 260 mm; limpezit faţă de total la martor la 90 min: 37,6%; limpezit faţă de total la cel mai bun coagulant (celusol, poliacrilat de sodiu): 57%;
curbele pline: decantarea la 5 min după adaosul de coagulant; curbele punctate: decantarea după 15 min de la adaosul de coagulant. *1* — adaos de clei de oase; *2* — adaos de amidon; *3* — adaos de poliacrilat de sodiu; *4* — adaos de poliacrilamidă; *5* — adaos de carboximetilceluloză.

În figura 6 se pot urmări indicii de decantare obţinuţi din raportarea înălţimilor limpezite cu adaosul de coagulant, faţă de înălţimea obţinută la proba-martor la acelaşi timp. Acest mod de prezentare arată clar diferenţa dintre decantările executate cu diferiţi agenţi de coagulare.

Prin adsorbţia agentului coagulant pe suprafaţa particulelor argiloase efectul de floculare se păstrează şi în operaţiile ulterioare de spălare, asigurînd viteze de decantare din ce în ce mai mari, pe măsură ce se micşorează densitatea soluţiilor de la 1,26 la 1,08 g la spălarea în contracurent, după cum se poate urmări în figura 7.

În cazul utilizării unui minereu potasic cu o compoziție mineralogică complexă, în care se găsesc și $MgSO_4$ și K_2SO_4, în care conținutul de microcristale este mai ridicat, antrenarea de săruri potasice cu nămolul, în procesul de deșlămare, este mare (circa 60%), obținîndu-se preconcentrate deșlămate cu conținuturi

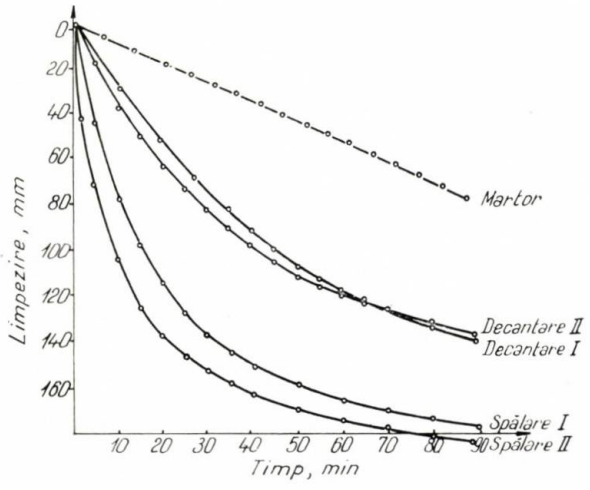


Fig. 7. Variația vitezei de decantare în procesul spălării nămolului cu adaos de poliacrilat de sodiu, 500 g/t nămol.

de KCl sub 10%. Din această cauză, în funcție de caracteristica minereului, se execută măcinarea grobă uscată inițială la dimensiunea de 3 mm și mai mare, pentru a diminua această antrenare a microcristalelor de săruri în nămol.

După cum s-a arătat anterior, preconcentratul separat, prin caracteristicile sale, poate fi folosit fie ca materie primă pentru o prelucrare ulterioară prin dizolvare sau flotare, pentru obținerea unei cloruri de potasiu cu concentrație ridicată, fie direct, ca îngrășămînt similar cu sortul de îngrășăminte comerciale cu 30% K_2O.

Obținerea sărurilor de potasiu prin cristalizare a fost prezentată într-un articol anterior [24], în care

Tabela 2

CARACTERISTICILE AMINELOR GRASE ÎNCERCATE LA FLOTAREA CLORURII DE POTASIU

Nr. șarjei	Fracțiunea	Azot aminic, %	Azot total, %	Indice amină, mgKOH	Amine secundare, %	Forma utilizată
III	$C_{10}-C_{16}$	5,7	5,9	230	6–7	acetat clorhidrat
VI	$C_{10}-C_{18}$	5,4	5,94	240		
VIII	$C_{14}-C_{18}$	5,3	5,7	198		
XIII	C_8-C_{10}	6,0	6,5	345	8–12	acetat
	$C_{10}-C_{12}$	5,6	6,0	330		
	$C_{12}-C_{14}$	5,3	5,7	253	8–12	
	$C_{14}-C_{16}$	5,1	5,6	230		
	$C_{16}-C_{18}$	4,9	5,3	198		

s-au arătat rezultatele cercetărilor pentru obținerea unor cristale de KCl omogene și neaglomerabile.

Încercările de flotare a preconcentratului potasic au fost executate în condiții-standard de laborator, într-o celulă de flotație de 0,2 l, cu agitator mecanic (1 880 rot/min) și subaerație (~ 50 l aer/h), sărurile fiind suspendate în saramură saturată în componenți, utilizîndu-se un raport $S/L = 1/3$.

Deoarece în procesul flotației este necesară desfacerea concrescențelor de cristale cu KCl fără ca acestea să aibă o granulație foarte fină, s-au studiat condițiile de măcinare în mori cu bile cu clasare, stabilindu-se timpii optimi pentru diverse granulații:

6 min pentru 0,5 mm;
6 min și 30 s pentru 0,3 mm;
8 min pentru 0,2 mm.

Pe linia obținerii unui produs concentrat în KCl prin flotare s-au făcut cercetări de utilizare a unor reactivi de flotare indigeni. Pentru aceasta, în cadrul ICECHIM s-au sintetizat acetați de amine grase cu lanț alifatic de la C_8-C_{18}, cu formula generală $R-(CH_2)_n-CH_2.NH_2-CH_3COOH$, obținuți din acizi grași rezultați prin oxidarea parafinelor (lucrările executate în acest sens sînt prezentate într-un articol separat) [25].

Aminele grase utilizate în încercările de flotație sub formă de clorhidrați, și mai ales acetați, în soluții cu concentrație de 2,5% au avut caracteristicile prezentate în tabela 2.

Deși reactivii colectori pe bază de amine grase au și o acțiune spumantă bună, comparabilă cu spumanții clasici (ulei de pin etc.), pentru a favoriza

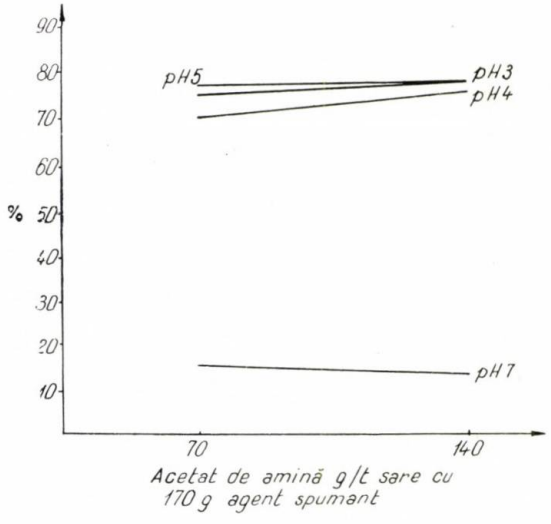


Fig. 8. Variația randamentului de extracție din amestec sare sintetică cu cantități diferite de reactiv colector la diverse *p*H-uri.

acțiunea colectoare s-au utilizat și reactivi spumanți, printre care și alcoolul dodecilic sulfatat fabricat în țara noastră, cu formula generală:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CHOH \\ | \\ R-CH-OSO_3H_2. \end{array}$$

în care $R-$ este o grupă alifatică de forma $C_{12}H_{23}-$.

Utilizîndu-se un amestec artificial de săruri cu 20% KCl și 80% NaCl, s-au precizat condițiile

de lucru optime în ceea ce privește granulația, *p*H, cantitatea de reactiv spumant și cantitatea de reactiv colector, respectiv influența lanțului alifatic din amină. Astfel, s-a constatat că utilizarea unor săruri cu granulația între 0,3 și 0,5 mm permite obținerea unui randament optim de separare și a unei purități superioare în KCl a sării flotate la un consum de acetat de amină grasă de 80—150 g/t săruri și 115—250 g alcool dodecilic sulfatat/t săruri. Influența *p*H-ului asupra randamentului de flotație al KCl se poate urmări în figura 8, iar influența lungimii lanțului alifatic este redată în figura 9. Operația a fost condusă

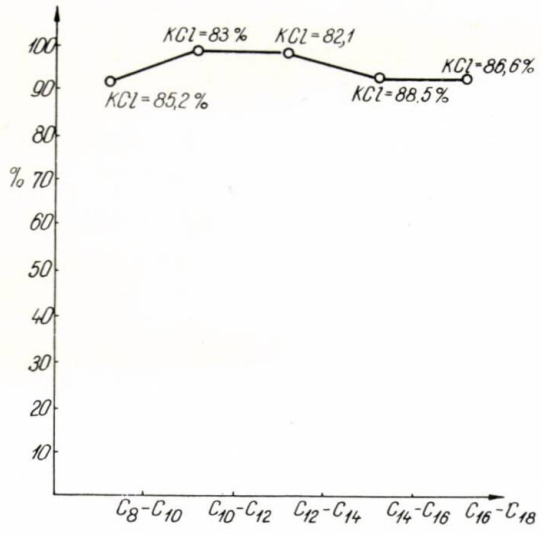


Fig. 9. Variația randamentului de extracție utilizînd diverse clase de amine (de la C_8 la C_{18}).

într-o singură treaptă de flotare, stabilindu-se necesitatea unui timp de contact între reactivul colector și săruri de circa 10 min.

Încercările de flotare a produsului natural s-au efectuat cu un preconcentrat obținut prin deșlămarea unei probe medii din zăcămîntul de la Tg. Ocna — Gălean. Preconcentratul utilizat la o granulație de 0—0,5 mm a avut următoarea compoziție chimică:

$CaSO_4$	4,28%;
$MgSO_4$	0, 6%;
K_2SO_4	1,45%;
KCl	12,51%;
NaCl	77,72%;
Insolubil	3,82%.

După cum se constată din figura 10, randamente bune de extracție a KCl s-au obținut prin utilizarea a 140 g agent colector (acetat de amină grasă C_{10}—C_{18}) și a 85 g agent spumant (alcool dodecilic sulfatat) la *p*H=5, conținutul în KCl în concentratul potasic colectat fiind în medie de 60%. Mărind cantitatea de reactiv colector nu se constată o îmbunătățire a purității, iar mărirea cantității de reactiv spumant provoacă scăderea concentrației în KCl în produsul flotat, scăzînd și randamentul de extracție a KCl sub 90%.

Deși s-a lucrat cu o materie primă săracă în potasiu (12,51% KCl), într-o singură treaptă de flotație s-a putut totuși obține un produs cu o concentrație suficientă unui îngrășămînt potasic (31% K_2O), randamentul total de extracție a sărurilor fiind de circa 22%.

Urmărindu-se gradul de extracție în timpul flotării, s-a constatat o eficacitate foarte bună în primul minut de flotare. Astfel, la una dintre probele flotate la *p*H = 4 s-a constatat că în primul minut se colectează 21 g din 50 g produs, care conțin:

$CaSO_4$	2,47%;	NaCl	37,2%;
$MgSO_4$	lipsă;	Insolubil	3,3%;
K_2SO_4	2,61%;	H_2O	16,0%,
KCl	52,3%;		

iar în următoarele două minute se mai colectează doar 4,1 g, care conțin:

$CaSO_4$	9,01%;	NaCl	60,92%;
$MgSO_4$	4,00%;	Insolubil	12,16%;
K_2SO_4	3,88%;	H_2O	19,6%,
KCl	9,26%;		

fapt care demonstrează necesitatea realizării unui timp redus de flotare a preconcentratului potasic. Urmărindu-se acțiunea agentului colector — amina alifatică — asupra K_2SO_4 conținut în minereul potasic, se constată că numai 12,9% din K_2SO_4 se flotează, față de un randament de extracție de 92,5% la KCl. Dublarea cantității de agent spumant favorizează creșterea randamentului de flotare a K_2SO_4 la 33,3%, scăzînd însă randamentul în KCl la 62%.

Interesant este că celelalte impurități, insolubilul, ghipsul și halitul, se separă în flotat de-abia în minutul 2 și 3 de flotare, impurificînd produsul flotat în primul minut.

Deoarece prin deșlămarea minereului potasic silvinitic din unele porțiuni ale zăcămîntului a rezultat un preconcentrat bogat în KCl (41%) și lipsit de sulfați de magneziu și potasiu, s-a urmărit flotarea acestui preconcentrat, care ar corespunde celui mai inferior produs separat în prima treaptă de flotare. Executîndu-se flotarea în aceleași condiții și cu aceeași cantitate de reactivi — 140 g acetat de amine

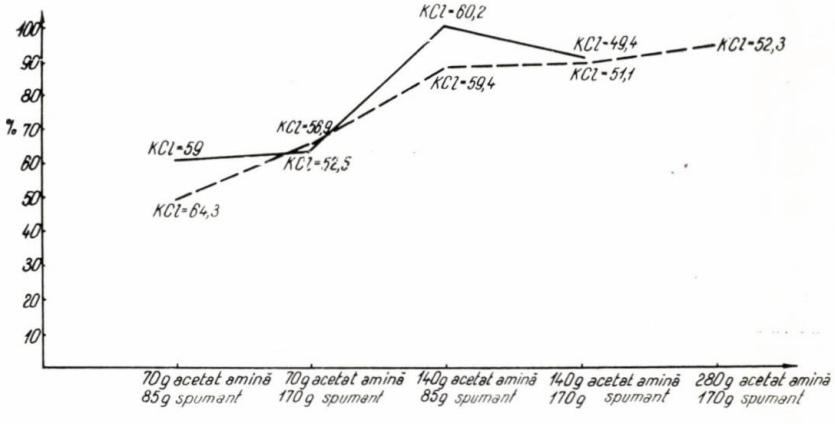


Fig. 10. Variația randamentului de extracție din preconcentrat deșlămat, la diverse *p*H-uri și cantități de reactivi:
— încercări la *p*H = 5; - - - - încercări la *p*H = 4.

$C_{10} - C_{18}$/t săruri şi 85 g alcool dodecilic sulfatat/t săruri, la un timp de flotare de 3 min —, s-au obţinut randamente de extracţie a KCl de 91 — 95%, produsul flotat conţinînd 83—89% KCl. Extracţia în greutate a fost de ordinul a 44—49%. Încercări cu diverse granulaţii au arătat că nu este avantajos să se folosească preconcentrate la o granulaţie mai mică de 0,5 mm, deoarece aceasta favorizează antrenarea

Tabela 3

COMPOZIŢIA CHIMICĂ A UNOR CONCENTRATE POTASICE REZULTATE DIN FLOTAŢIA ÎNTR-O SINGURĂ TREAPTĂ A PRECONCENTRATELOR REZULTATE DIN DEŞLĂMAREA MINEREULUI POTASIC DE LA TG. OCNA—GĂLEAN

Umiditatea, %	Compoziţia produsului uscat, %					
	$CaSO_4$	$MgSO_4$	K_2SO_4	KCl	NaCl	Insolubil
12,9	1,90	lipsă	lipsă	78,40	16,32	3,36
11,4	3,36	lipsă	lipsă	81,90	12,84	1,94
10,7	1,49	urme	lipsă	83,70	12,77	2,49
14,6	1,29	urme	urme	79,24	17,18	2,30
13,7	nu s-a determinat			89,70	7,00	1,49
12,9	nu s-a determinat			83,00	12,06	1,50

NaCl. Şi în cazul flotării acestui produs bogat se constată un randament maxim de extracţie în greutate în primele 30 s, de 48—50% faţă de 4—5% în urmă-

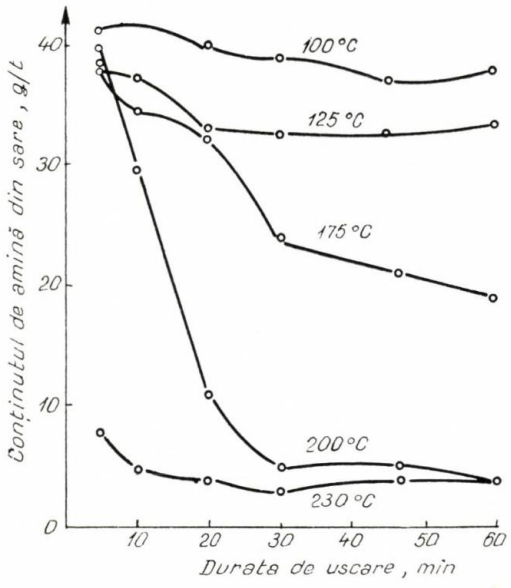


Fig. 11. Influenţa temperaturii şi duratei de uscare asupra aderenţei aminei la sare.

toarele 2 min, cînd produsul separat conţine doar 28 — 38% KCl, faţă de un conţinut mărit în ghips (4—5%, faţă de 1—1,5% în primele 30 s) şi insolubil (7,5—8,5%, faţă de 0,9 — 1,1% în primele 30 s).

În tabela 3 se redau analizele complete ale unor produse rezultate din prima treaptă de flotaţie a preconcentratelor potasice rezultate din deşlămarea minereului potasic de la Tg. Ocna—Gălean.

Deoarece în unele încercări de deşlămare, în funcţie de caracteristicile minereului potasic (constituţie poliminerală), gradul de concrescenţă a componenţilor şi viteza de înaintare a fluidului la deşlămare, s-au obţinut şi preconcentrate cu conţinut redus în KCl (sub 10%), s-a urmărit modul de comportare a unui astfel de preconcentrat sărac în KCl, însă cu un conţinut mai ridicat de K_2SO_4 (6,91% K_2SO_4 faţă de 1,35% KCl).

La această probă s-au utilizat comparativ şi diverse adaosuri depresante (amidon, carboximetilceluloză, etc.), adăugate la proba ce se deşlămează, fără a se constata o influenţă categorică. La adaosuri de 280 g amină grasă/t şi 85 g agent spumant (alcool dodecilic sulfatat) se obţin randamente de extracţie totală a potasiului de circa 40%. Urmărind numai extracţia KCl, aceasta se face în proporţie de peste 90%, similară cu cea obţinută la preconcentratele bogate în KCl sau cu 12,51% KCl. Adaosurile de depresanţi şi activatori [$Pb(NO_3)_2$] nu au o influenţă sensibilă asupra randamentului de flotare.

Urmărind cauzele randamentelor slabe de flotare s-a constatat că preconcentratul sărac utilizat are un conţinut ridicat în $MgSO_4$, spre deosebire de celelalte preconcentrate mai bogate utilizate; aceasta duce la presupunerea că acest component ar acţiona ca dezactivator al procesului de flotare prin reacţia de dublu schimb ce se produce:

$$MgSO_4 + KCl \longrightarrow K_2SO_4 + MgCl_2,$$

şi din care rezultă K_2SO_4, care se flotează cu randamente mici cu aceşti reactivi de flotare.

Clorura de potasiu rezultată în încercările de laborator din două trepte de flotare conţine peste 85% KCl, avînd o umiditate de circa 16%. Uscarea sării se poate face prin orice procedeu (tambur, antrenare cu curent de aer cald, pat fluidizat etc.), însă cu condiţia de a nu se încălzi cristalele peste 110°C, deoarece se distruge pelicula de amină grasă de pe cristale (după cum se poate urmări în curbele din figura 11, redate în literatura de specialitate), care are un efect hidrofob. După cum s-a arătat într-un articol anterior [24], această peliculă de amină grasă conferă cristalelor de KCl proprietatea de a nu se aglomera la o umiditate relativă atmosferică de maximum 80%.

Din datele obţinute în laborator rezultă că minereul potasic indigen cu caracter silvinitic preponderent poate fi prelucrat în vederea obţinerii unor îngrăşăminte potasice concentrate în KCl. În acest scop se poate aplica fluxul tehnologic redat schematic în figura 12.

Deoarece în instalaţiile industriale se utilizează baterii de flotare cu cîte minimum 10 celule, se poate presupune că se va putea realiza un concentrat cu peste 95% KCl pornind de la preconcentratele deşlămate cu circa 10% KCl, obţinîndu-se randamente totale de flotaţie de peste 90%.

Pe de altă parte, avînd în vedere că tendinţa pe plan mondial este de a se produce îngrăşăminte cît mai ieftine, pentru a nu mări preţul de cost al grînelor, al plantelor tehnice şi al legumelor, se impune obţinerea unor îngrăşăminte potasice de tipul 30—50% K_2O, mai ales cînd distanţele de transport nu sînt prea mari ca să afecteze costul pe unitatea de produs activ.

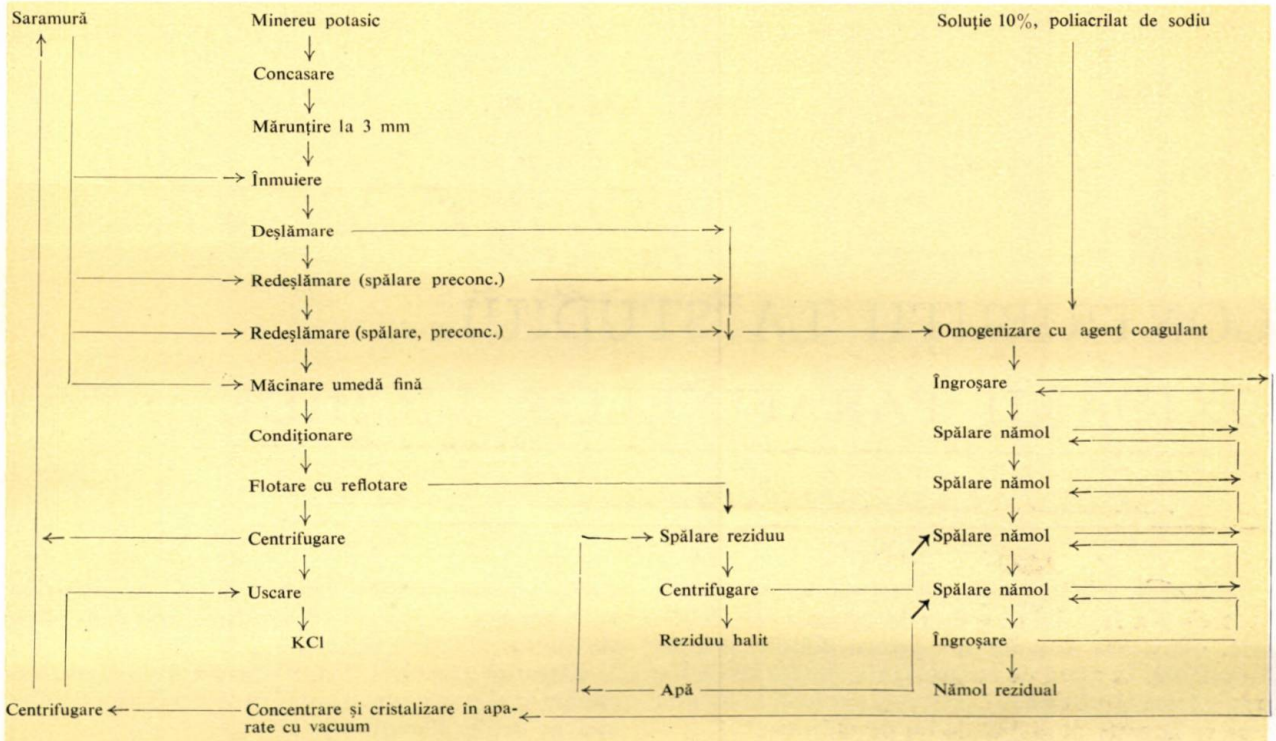


Fig. 12. Schema prelucrării minereurilor potasice silvinitice indigene.

În acest fel, minereul potasic indigen, care prin structura sa microcristalină și conținutul în insolubil argilos reprezintă o materie primă dezavantajoasă, poate deveni o materie primă valoroasă, care să asigure baza de materie primă pentru o industrie de îngrășăminte potasice atît de necesară unei agriculturi intensive.

Lucrările au fost executate în laboratorul de tehnologie anorganică din ICECHIM, în anii 1959–1960, cu concursul chim. V. Bădescu, A. Zarcuzon și E. Leonte, *analizele fiind executate de laboratorul analitic al institutului.*

Bibliografie

1. Lupan, Șt., Potop, P., Babeș, Al. și Panaitescu, C. Obținerea sărurilor de potasiu din zăcăminte de săruri solubile. În: Rev. Chim. **9**, nr. 7–8, iul.-aug. 1958, p. 402–408.
2. Kaskarov, O. D. Probleme privind tehnologia prelucrării silvinitelor. În: Problemele tehnologice de prelucrare a materiei prime halurgice, Goshimizdat, 1956, p. 107–131.
3. Singewald, A. Flotația sărurilor de potasiu care conțin șlamuri. Patent R.F.G. 931703/1955. În: Chem. Abstr. **52**, 1958, 17642*e*.
4. Pozin, M. E. și Muratova, M. Cristalizarea clorurii de potasiu din leșiile kainitice. În: J. prikl. himii **30**, nr. 9, sept. 1957, p. 1 378–1 382.
5. Fiveg, M. P. Problemele geologice ale mineralelor de interes agricol. Îngrășăminte cu potasiu și magneziu. Moscova, 1957, p. 2 022.
6. Rüssenberg, E. Obținerea îngrășămintelor potasice prin flotație plecînd de la săruri brute de potasiu. În: Chem. Ing. Techn. **27**, nr. 1, ian. 1955, p. 1–5.
7. Gründer, W. Erzaufbereitungsanlagen in Westdeutschland, Berlin, 1955.
8. Ulianov, N. S. Problemele actuale ale industriei de exploatare a materiei prime minerale pentru industria chimică. În: Him. prom. nr. 6, ian. 1955, p. 321.
9. Singewald, A. Microanaliza cantitativă a aminelor alifatice și folosirea ei în flotația sărurilor. În: Kali und Steinsalz, **9**, nr. 2, febr. 1959, p. 281–300.
10. *** Extracția potasiului prin flotație. În: Ind. Chim. **45**, nr. 5, mai 1954, p. 167.
11. Jelnin, A. A. Îmbogățirea prin flotație a minereurilor de potasiu. În: Gornii J. **18**, 1958, p. 9–11.
12. Fomina, M. A. și Ogarkova, T. Experimentări semiindustriale de îmbogățire a kainitului din zăcămîntul de la Stebnik. În: Raportul combinatului Stebnik, 1951.
13. Pozin, M. E. și Kopîle B. A. Dezvoltarea tehnologiei sărurilor minerale. În: Him. nau,ka i prom. **2**, nr. 6, iun. 1957, p. 677.
14. Kaganovici, A. I. Producția de îngrășăminte potasice în S.U.A. În: J. prikl. himii, nr. 12, dec. 1956, p. 1 761.
15. Weinig, J. A. Patent S.U.A. 2188952, 1940, 2349393, 1944, 2672236, 1954, 2105294, 1958.
16. Pozin, M. E. Tehnologia sărurilor minerale. București, Ed. tehnică, 1953, p. 142.
17. Kirby, J. E. Patent S.U.A. 2088525, 1957.
18. Gaudin, I. M. Flotația, New York 1957, p. 520.
19. *** O mină nouă de săruri de potasiu. În: Ind. mineraria nr. 8, aug. 1957, p. 586.
20. *** Chem. Engng. nr. 1, ian. 1953, p. 168–171.
21. Schmidt, Wm. A., Vernen, L. și Mattson, G. M. Flotația minereurilor potasice, Pat. S.U.A. 2836297, 1958. În: Chem. Abstr. **52**, 1958, 14115*b*.
22. Viazonov, V. V. Sărurile naturale de potasiu. În: Him. nauka i prom. **2**, nr. 6, ian. 1957, p. 700–706.
23. Bachman, R. Flotația amestecurilor de săruri de K, Na și Mg. Patent R.F.G. 840682, 1952. În: Chem. Abstr. **52**, 1958, 15860 *e.f.*
24. Potop, P., Cristescu, L. și Prundeanu, E. Considerații asupra neaglomerării cristalelor de săruri potasice. În: Rev. Chim. **12**, nr. 1, ian. 1961, p. 3–10.
25. Stoica, R. și Lupu, A. Alchilamine superioare din acizi proveniți de la oxidarea parafinei. În: Rev. Chim. **14**, nr. 3, mart. 1963, p. 137–140.
26. Autenrieth, H. Cercetări pentru obținerea clorurii de potasiu plecînd de la săruri brute de potasiu, prin cristalizare. În: Chem. Ing. Techn., **2**, 1957, p. 709.
27. *** Flotația silvinei. Patent britanic 675468, 1957.
28. Klimek, M., Butner, E. și Nowak, S. On the examination of KCl flotation from Klodawa Salts. În: Przemysl Chemiczny **37**, nr. 10, oct. 1958, p. 641–644.
29. Schmidlapp, K. și Singewald, A. Flotation of crude potassium especially impure sylvite. Patent R.F.G. 951441, 1956. În: Chem. Abstr. **53**, 1959, 8561 *d*.
30. Fuchsman, H. Ch. Flotarea KCl din minereurile silvinitice. Patent S.U.A. 2921678, 1960.
31. Singewald, A. Despre relația dintre flotarea și solubilitatea mineralelor saline. Zeitschrift für Erzbergbau, nr. 3, martie 1959, p. 121–135.
32. Krophin, S. I. Ecuații pentru viteza de flotare. Izvest. vîșih. uceb. zav., Țvet. met., nr. 1, ian. 1958, p. 28–41.
33. Dlugosz, W. și Maksymiuk. Flotația clorurii de potasiu din deșeurile după descompunerea la rece a carnalitei din zăcămintele de la Klodawa. În: Przem. Chem. **40**, nr. 1, ian. 1961. p. 51–54.

M. Klang, N. D. Duinea şi L. Constantinescu

CONTRIBUŢII LA STUDIUL OXIDĂRII PARAFINELOR LICHIDE

Nota I

Industria acizilor graşi sintetici s-a dezvoltat ca o consecinţă a faptului că grăsimile naturale sînt deficitare, din cauza folosirii lor pentru diferite scopuri industriale. În afară de aceasta, prin sinteză se obţine o gamă mai largă de acizi decît cei cunoscuţi în natură, ceea ce lărgeşte posibilităţile lor de utilizare.

Experienţa ultimilor ani a arătat că acizii graşi sintetici pot constitui nu numai un produs finit, ci, mai ales, materie primă pentru diferite chimizări, ca, de exemplu: alcooli graşi, alchilamine, diferiţi agenţi de flotaţie, inhibitori de coroziune etc.

În prezent, drept materie primă se folosesc, în special, parafine naturale solide (cu p.t. = 52—63°C), fie separate din ţiţeiurile selecţionate, fie obţinute ca produse secundare la deparafinarea uleiurilor, parafine sintetice obţinute prin procedeul Fischer-Tropsch şi parafine rezultate prin hidrogenarea cărbunelui brun (procedeul T.T.H.). Aceste parafine solide sînt solicitate şi în alte sectoare industriale, astfel încît disponibilul pentru fabricarea acizilor graşi sintetici este limitat. Din aceste cauze s-au iniţiat cercetări pentru găsirea altor surse de parafine mai accesibile.

Avînd în vedere faptul că motorinele deparafinate sînt din ce în ce mai solicitate şi că din procesul de deparafinare rezultă cantităţi apreciabile de parafine lichide, s-au iniţiat în mai multe ţări studii pentru chimizarea acestora spre acizi graşi.

Din cercetări anterioare şi din practica industrială se ştie că, în cazul oxidării parafinelor solide cu 20—40 atomi de carbon, fracţiunea de acizi graşi C_{10}—C_{20} se obţine în cea mai mare cantitate, ceea ce dovedeşte că în timpul oxidării parafinelor cu lanţ lung are loc şi ruperea lanţului lor către mijlocul catenei.

Studii preliminare au arătat că prin oxidarea parafinelor lichide, pentru obţinerea acizilor graşi, atît condiţiile de oxidare cît şi conversiile sînt diferite de cele observate în cazul oxidării parafinelor solide, iar lungimea catenelor acizilor obţinuţi diferă puţin de lungimea catenelor hidrocarburilor iniţiale. Deosebirile esenţiale dintre aceste două procese de oxidare dovedesc că şi mecanismele de reacţie sînt deosebite.

Oxidarea parafinelor spre acizi graşi este o reacţie de oxidare distructivă, în care, prin acţiunea oxigenului, are loc ruperea legăturii C—C cu formarea unor produse oxigenate cu molecule mai mici decît ale hidrocarburilor iniţiale.

Datorită reacţiilor foarte complexe care au loc, mecanismul procesului de oxidare distructivă nu a fost încă pe deplin lămurit.

Teoria peroxizilor şi concepţia despre pătrunderea oxigenului molecular în substanţa care se oxidează au fost verificate de nenumărate ori, ca şi caracterul înlănţuit al reacţiilor de oxidare a parafinelor în fază lichidă, fiind acceptate de toţi cercetătorii. În privinţa locului de pătrundere a oxigenului în moleculă, părerile sînt însă diferite.

Unii cercetători consideră că oxigenul atacă la început atomul de carbon de la marginea lanţului. Astfel, calea generală a procesului de oxidare este reprezentată în modul următor:

$$R-CH_3 \xrightarrow{+O_2} R-CH_2OOH \xrightarrow{-H_2O} RCHO \xrightarrow{+O} R-COOH$$

Această ipoteză n-a fost confirmată, experimental, cu certitudine şi nu explică nici formarea oxiacizilor, nici dinamica procesului.

La oxidarea *n*-heptanului în condiţii blînde, s-a constatat prezenţa acidului oenantic, care, deşi în cantitate mică, constituie totuşi o mărturie a atacului carbonului marginal de către oxigen. Conţinutul redus de acid oenantic în oxidat poate fi explicat prin oxidarea acestuia în continuare, cu formarea produşilor cu lanţuri mai scurte. Repetîndu-se experienţele în alte condiţii (130°C şi 2,5 at) în produsele de reacţie s-au identificat heptanona-2, heptanona-3 şi heptanona-4 izomere, ceea ce confirmă posibilitatea atacării de către oxigen a tuturor sau a multora dintre atomii de carbon secundari.

De asemenea, alţi autori au emis ipoteza că atacul oxigenului se produce la grupele metilenice şi cu atît mai uşor cu cît molecula hidrocarburii este mai mare, iar grupele metilenice sînt mai aproape de mijlocul moleculei.

În toate lucrările citate, nu s-a indicat influenţa temperaturii şi a duratei de oxidare asupra locului de pătrundere a oxigenului în molecula de hidrocarbură, ceea ce a dus uneori la concluzii contradictorii şi chiar eronate.

Cercetătorii sovietici au arătat în mod precis că locul pătrunderii primare a oxigenului în lanțul hidrocarbonat, precum și mecanismul de descompunere ulterioară a compușilor peroxidici depind de condițiile oxidării. Din aceste cercetări s-a tras concluzia că acizii grași cu greutate moleculară maximă se formează numai în etapa inițială a reacției.

Protejînd produsele primare împotriva transformărilor ulterioare prin legarea lor sub formă de săruri sau prin evacuarea intermitentă din mediul de reacție, V. K. Tîșkovskii a obținut alcooli și acizi cu catene lungi. Astfel, prin oxidarea continuă a hidrocarburilor parafinice în condiții blînde, s-au obținut alcooli primari și acizi apropiați, prin lungimea lanțului, de hidrocarburile inițiale.

Observații similare se pot face și pe baza lucrărilor efectuate în laboratorul fabricii SIN asupra oxidării *n*-decanului în următoarele condiții: temperatura de oxidare: 170—175°C, presiunea: 4,5—5 atm, durata de oxidare: 3—3$^1/_2$ ore, catalizator: naftenat de mangan 0,3%. Din proces a rezultat un produs oxidat cu caracteristicile:

Culoarea	roșie-brună
I.A.	29,6
I.sap.	79,2
I.E.	49,6
I.peroxid	0

După saponificarea și separarea nes I* a rezultat o soluție de săpun cu concentrația de 50%, din care s-a extras nes II** cu eter de petrol. Acizii bruți, rezultați după scindarea cu HCl 1:1, au avut I.A. = 307,5 mg KOH/g. Prin distilarea lor în vacuum s-au preparat două fracțiuni, avînd caracteristicile următoare:

Fracțiunea I: randament 68%, cu I.A. = 336,3 mg KOH/g.
Fracțiunea II: randament 27%, cu I.A. = 226,1 mg KOH/g.

Luînd în considerație faptul că indicele de aciditate al fracțiunii I de acizi grași obținuți prin oxidarea *n*-decanului este de 336,3 mg KOH/g, față de 326,1 mg KOH/g, cît este indicele de aciditate teoretic al acidului *n*-caprinic, se poate considera că, în general, în cursul oxidării, în condițiile arătate, nu s-au produs ruperi de catenă (decît în foarte mică măsură) și că acizii obținuți au aproximativ aceeași lungime de catenă ca și hidrocarbura inițială, ceea ce este în concordanță cu experiențele cercetătorilor sovietici.

Analizînd datele existente în literatura de specialitate, precum și datele experiențelor autorilor cu privire la locul de pătrundere a oxigenului în lanțul parafinic, se pot trage următoarele concluzii:

1) Atacul oxigenului asupra hidrocarburilor se face în trepte, care corespund etapelor macroscopice de formare a compușilor peroxidici, de descompunere a acestora și de oxidare ulterioară a produselor rezultate.

2) Locul atacului oxigenului asupra moleculei de hidrocarbură depinde de lungimea moleculei, precum și de condițiile de reacție. În cazul moleculelor lungi, atacul are loc de obicei către mijlocul moleculei, iar în cazul moleculelor scurte, la carbonul primar sau, mai ales, la metilenii apropiați de carbonul primar.

3) În timp ce în condiții blînde de oxidare (temperaturi joase) locul de atac este atomul de carbon apropiat de marginea lanțului hidrocarbonat, în condiții energice sînt atacate, fără preferință, aproape toate grupările metilenice, cu formare de produse oxigenate cu catenă scurtă.

O altă problemă care a fost intens cercetată, fără să fie nici pînă acum complet elucidată, și în privința căreia s-au emis nenumărate ipoteze este problema modului de descompunere a compușilor peroxidici.

După A. Rieche, așa cum s-a mai arătat, produsul inițial al reacției este un alchilhidroperoxid, care apare ca rezultat al pătrunderii oxigenului între atomii de carbon și hidrogen. Formarea hidroperoxizilor decurge după mecanismul reacției în lanț, prin intermediul radicalilor liberi:

$$R\cdot + O_2 \longrightarrow ROO\cdot$$
$$ROO\cdot + RH \longrightarrow ROOH + R\cdot \text{ etc.}$$

Deoarece în procesul de oxidare se formează continuu cantități noi de peroxizi, acest proces decurge autocatalitic.

Faza următoare a procesului de oxidare a parafinelor constă în trecerea alchilhidroperoxizilor în semiacetali, care se descompun apoi în aldehide și alcooli:

$$\underset{\text{parafine}}{R-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-R'} \xrightarrow{+O_2}$$
$$\longrightarrow \underset{\text{alchilhidroperoxizi}}{R-CH_2-\underset{\displaystyle OOH}{\underset{|}{CH}}-CH_2-CH_2-R'}$$
$$R-CH_2-\underset{\displaystyle OOH}{\underset{|}{CH}}-CH_2-CH_2-R' \longrightarrow$$
$$\longrightarrow R-CH_2-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-O-CH_2-CH_2-R' \longrightarrow$$
$$\longrightarrow \underset{\text{aldehide}}{R-CH_2-CHO} + \underset{\text{alcooli}}{R'CH_2-CH_2OH}$$
(semiacetali)

Prin oxidare ulterioară, aldehidele pot trece în acizi și în peracizi:

$$R-CH_2-CHO \xrightarrow{+\frac{1}{2}O_2} R-CH_2-COOH$$
$$RCH_2-CHO \xrightarrow{+O_2} R-CH_2-\underset{\displaystyle O}{\overset{\displaystyle O}{\diagup\!\diagdown}}CH-O \xrightarrow{\text{acizi}}$$
$$\longrightarrow \underset{\text{peracizi}}{R-CH_2-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-OOH}$$

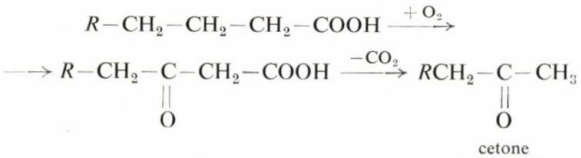
care formează cu aldehidele o combinație nestabilă, care se descompune în două molecule de acizi:

$$RCH_2-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-OOH + RCH_2-CHO \longrightarrow$$
$$\longrightarrow RCH_2-\underset{\displaystyle O}{\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}}-O-\overset{\displaystyle H}{\overset{|}{O}}-\underset{\displaystyle OH}{\overset{|}{C}}-CH_2-R \longrightarrow 2R-CH_2-COOH$$

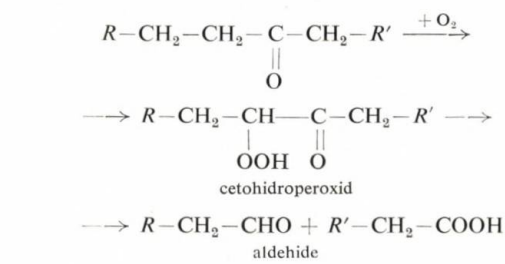
* Nes I este un amestec de parafine nereacționate cu mici cantități de produse oxidate neutre.

** Nes II este un amestec de alcooli grași, aldehide grase, cetone grase și parafine nereacționate.

Prin oxidare ulterioară, acizii pot trece în cetoacizi, care prin decarboxilare formează cetone:



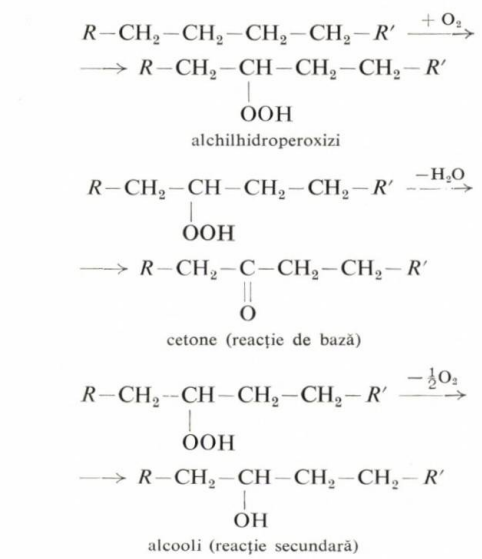
Cetonele formate pot fi oxidate de către O_2, cu formarea unui cetohidroperoxid nestabil, care se descompune în aldehide și acizi:



Alcoolii primari, rezultați alături de aldehide prin descompunerea semiacetalilor, pot reacționa de asemenea cu O_2, dînd naștere la compuși, care, trecînd prin diferite faze intermediare, ajung în final la acizi.

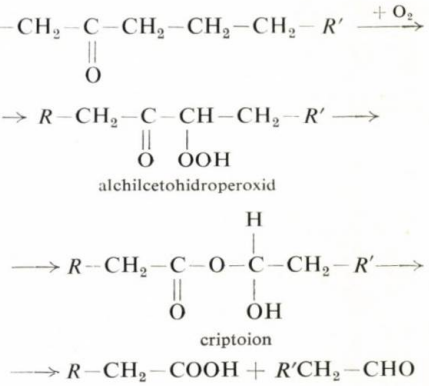
S-a arătat însă ulterior că alcoolii primari, în condițiile în care se face oxidarea parafinelor, nu se oxidează numai în acizi grași homologi, ci în acizi și oxiacizi.

Bazîndu-se pe cercetările efectuate în domeniul oxidării hidrocarburilor, alcoolilor, aldehidelor și cetonelor, W. Langenbeck și W. Pritzkow au presupus că alchilhidroperoxizii se descompun în cetone și alcooli secundari, după următoarea schemă:



Cetonele obținute în calitate de produs de bază la descompunerea alchilhidroperoxidului pot fi supuse oxidării ulterioare. Se oxidează, de preferință, gruparea metilenică din vecinătatea carbonilului, care este mai reactivă.

Cetohidroperoxidul obținut în acest fel trece într-un criptoion nestabil, care se descompune cu formarea unei molecule de aldehidă și a uneia de acid gras:

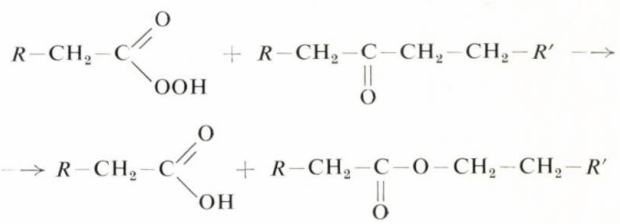


Această ipoteză a fost confirmată experimental prin oxidarea ciclohexanonei.

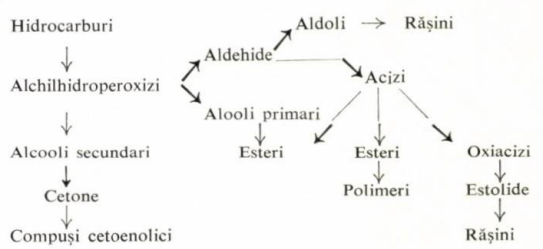
Aldehidele formate în faza inițială de oxidare se pot transforma în acizi carboxilici fie direct, fie prin intermediul fazei de peracid, după cum rezultă din schema lui A. Riechе.

În produsul brut rezultat la oxidarea parafinelor există, după cum se știe, o mare cantitate de esteri complecși, identificați prin valoarea ridicată a indicelui de ester.

W. Langenbeck explică apariția acestor compuși prin reacția Bayer-Williger, după care esterul complex este rezultatul combinării unui peracid cu o cetonă. Majoritatea cantității de esteri se formează după această schemă, și numai o mică parte se obține prin esterificarea acizilor cu alcoolii ce se formează în fazele inițiale ale procesului de oxidare:



Dezvoltînd într-o serie de lucrări ideia descompunerii în mai multe moduri a hidroperoxizilor, în funcție de condițiile diferite de oxidare, V. K. Tîșkovskii a propus următoarea schemă de descompunere a compușilor alchilhidroperoxidici și de transformare a produselor lor de descompunere:



Ținînd seamă de datele din literatura de specialitate și de rezultatele cercetărilor preliminare efectuate de autori, precum și de faptul că prin deparafinarea

motorinelor țara noastră va dispune de cantități importante de parafine lichide, s-a început studiul valorificării acestora prin chimizare spre acizi grași.

În cele ce urmează vor fi arătate condițiile de lucru și primele rezultate obținute în aceste cercetări. În cercetările de laborator s-a utilizat instalația arătată în figura 1.

Parafina împreună cu catalizatorul, sau parafina preiradiată cu radiații ionizante se introduce, la începutul procesului, în vasul de alimentare *2*, de unde, printr-un preîncălzitor *3*, se scurge, prin cădere liberă, în reactorul de oxidare *4*. Parafina lichidă este admisă în oxidor la partea inferioară a acestuia, imediat deasupra plăcii poroase prin care pătrunde aerul venit de la compresor, prin debitmetrul de aer *1*. Produsul oxidat format se scurge continuu, tot prin cădere liberă, din oxidor în coloana de saponificare continuă *12*. Partea inferioară a oxidorului, care este în permanență plină cu parafină, este încălzită electric *6*, iar temperatura din reactor este măsurată și reglată cu ajutorul termometrului de contact *5*.

Produsele volatile rezultate din procesul de oxidare ies pe la partea superioară a oxidorului, antrenate de curentul de aer, intră în deflegmatorul *8*, în refrigerentul *9*, de unde după trecerea prin vasele de spălare cu KOH *10* și *11* sînt evacuate în atmosferă.

Hidrocarburile lichide antrenate de către curentul de aer, precum și apa de reacție se strîng în colectorul de apă și grăsimi *7*, de unde pot fi măsurate, iar parafina nereacționată poate fi reciclată.

Prin titrarea excesului de KOH din vasele *10* și *11*, precum și a apelor acide din colectorul *7*, s-a determinat cantitatea de acizi volatili antrenați de curentul de aer.

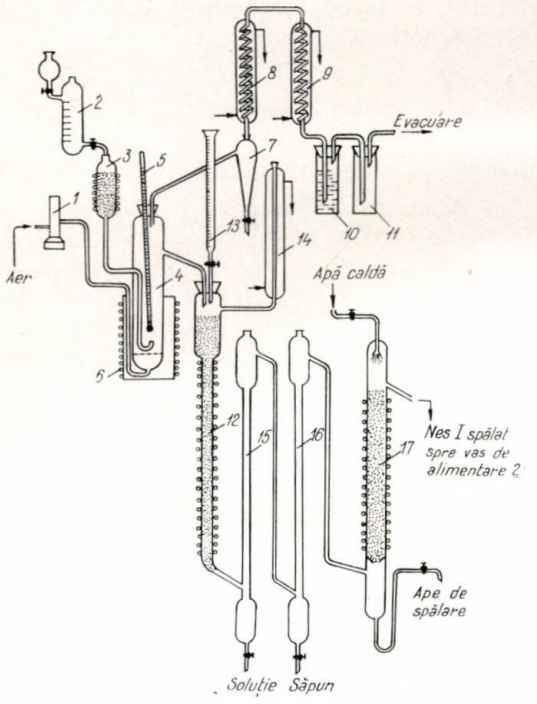


Fig. 1. Instalație pentru oxidarea și saponificarea parafinelor lichide.

Produsul de oxidare admis continuu în coloana de saponificare *12*, umplută cu inele Raschig și încălzită electric, vine în contact cu soluția apoasă de NaOH, care se scurge continuu, cu debit constant, din vasul de alimentare *13*.

În coloana de saponificare amestecul de apă și parafină oxidată se află în permanență în stare de fierbere, iar pe la partea inferioară a coloanei se scurge soluția de săpun și nes I în separatorul de săpun *15*.

Pe la partea inferioară a separatorului se scurge continuu soluția de săpun, iar pe la partea superioară nes I, care mai conține în suspensie particule de săpun și care se separă complet în separatorul *16*.

Din separatorul *16* nes I iese pe la partea superioară și este admis în turnul de spălare al nes I *17*, pentru îndepărtarea alcalinității acestuia.

În turnul de spălare, umplut cu inele Raschig, intră pe la partea superioară apă fierbinte, iar pe la partea inferioară se scurge continuu apa de spălare conținînd NaOH, îndepărtat din nes I. Acesta din urmă, purificat de alcalii, se scurge continuu din turn pe la partea superioară a acestuia, fiind apoi reintrodus în ciclul de oxidare.

Materia primă utilizată în cercetări a fost obținută prin aductarea cu uree a motorinei și are următoarele caracteristici:

CURBA DE DISTILARE (LA PRESIUNEA ATMOSFERICĂ)

Fracțiunile separate	Numărul de carboni ai fracțiunii	Greutatea, %
Temperatura inițială de distilare = 182 °C		
Fracțiunea I 180—265 °C	$<C_{15}$	8,35
Fracțiunea II 266—283 °C	C_{15}	11,40
Fracțiunea III 284—298 °C	C_{16}	12,30
Fracțiunea IV 299—312 °C	C_{17}	13,05
Fracțiunea V 313—325 °C	C_{18}	7,60
Fracțiunea VI 326—339 °C	C_{19}	12,80
Fracțiunea VII 340—353 °C	C_{20}	8,00
Fracțiunea VIII 354—367 °C	C_{21}	13,30
Fracțiunea IX >367 °C	$>C_{21}$	8,40
Pierderi de distilare	—	4,80
	Total	100,00%

În instalația (fig. 1) pentru oxidarea parafinei lichide cu caracteristicile indicate trebuie să se determine influența pe care o are variația următorilor parametri asupra produselor de oxidare obținute:

— temperatura de oxidare;
— debitul de alimentare cu aer;
— catalizatorul;
— gradul de transformare al parafinelor;
— debitul de alimentare cu parafină;
— influența utilizării nes I;
— concentrația soluției de NaOH;
— eficacitatea coloanei de saponificare;
— consumurile specifice de materii prime;
— caracteristicile acizilor grași obținuți și ale celorlalți produși intermediari.

Rezultatele cercetărilor asupra oxidării parafinelor lichide cu structură normală

1) Variația gradului de transformare în acizi a parafinei, în funcție de timp și temperatură

Condiții de lucru:

a) Funcționarea discontinuă a instalației.

b) Alimentarea inițială cu parafină lichidă și 0,1% naftenat de mangan.

c) Temperaturile de oxidare = 100–150°C.

d) Debitul de aer = 0,5 N l/min (75 N l/h.kg)

Valorile gradului de transformare*, în funcție de timp și de temperatură, sînt redate în tabela 1.

Tabela 1

Timp, h	Temperatură, °C					
	100	110	120	130	140	150
1	1,30	1,43	1,68	2,30	2,50	2,65
2	1,55	1,89	3,00	4,10	6,95	10,00
3	1,52	2,63	3,46	5,35	12,50	14,50
4	1,54	2,88	4,14	9,40	13,00	22,80
5	1,52	3,09	5,09	11,40	13,84	27,60
6		3,08			14,15	
Acizi volatili ** g%/h	0,0056	0,0184	0,0307	0,0415	0,0727	0,0912

Concluziile care se desprind din tabela 1 sînt următoarele:

a) Gradul de transformare a parafinelor lichide tinde către o limită maximă.

b) Limita maximă de transformare a parafinelor depinde de temperatură, mărindu-se o dată cu creșterea acesteia.

c) Cantitatea de acizi volatili, exprimați ca acid acetic, crește mult cu gradul de oxidare a parafinei, ceea ce dovedește că ruperea catenei pentru formarea acizilor cu moleculă mare are loc aproape de marginea catenei.

2) Variația gradului de transformare în acizi a parafinei lichide, în funcție de timp și debit de aer, la temperatura de 100°C

Condiții de lucru:

a) Alimentarea inițială cu parafină lichidă și 0,1% naftenat de mangan.

b) Debitul de aer 0,5–1,5 N l/min (75–225 N l/h.kg).

Valorile gradului de transformare a parafinelor în acizi, în funcție de timp și debit de aer, la 100°C, sînt indicate în tabela 2.

Din tabela 2 se observă că gradul de transformare crește puțin cu debitul de aer, la temperatura de 100°C.

Creșterea se observă abia la debitul de 1,5 N l/min, respectiv 225 N l/h.kg.

Cantitatea de acizi volatili exprimați ca acid acetic crește cu debitul de aer. Această creștere se pare că se datorează în oarecare măsură antrenării

Tabela 2

Timp, h	Debit de aer, N l/min		
	0,5	1,0	1,5
1	1,30	1,26	1,36
2	1,55	1,33	1,60
3	1,52	1,48	1,90
4	1,54	1,50	1,95
5	1,52	1,57	2,10
Acizi volatili, g%/h	0,0056	0,0089	0,0194

Tabela 3

Timp, h	Debit de aer, N l/min		
	0,5	1,0	1,5
1	2,30	2,39	3,00
2	4,10	4,31	5,15
3	5,35	6,50	7,80
4	9,40	10,40	12,81
5	11,40	12,80	15,80
Acizi volatili, g%/h	0,0415	0,0646	0,1061

acizilor volatili de către curentul de aer mai puternic, dar mai ales măririi gradului de transformare.

3) Variația gradului de transformare în acizi a parafinei lichide, în funcție de timp și debit de aer, la temperatura de 130°C

Condițiile de lucru au fost identice ca și în varianta (2). Deosebirea constă în faptul că toate determinările acestei variante s-au executat la temperatura de 130°C.

Valorile gradului de transformare în acizi a parafinelor, în funcție de timp și debit de aer, la 130°C sînt indicate în tabela 3.

Tabela 4

Timp, h	Debit de aer, N l/min		
	0,5	1,0	1,5
1	2,50	3,60	4,75
2	6,95	7,60	12,05
3	12,50	13,40	24,20
4	13,00	18,40	30,57
5	13,84	25,05	46,90
Acizi volatili, g%/h	0,0727	0,1961	0,3862

Tabela 5

Timp, h	Debit de aer, N l/min		
	0,5	1,0	1,5
1	2,65	4,87	9,19
2	10,00	12,02	20,80
3	14,50	17,04	31,17
4	22,80	24,98	38,50
5	27,60	31,04	51,08
Acizi volatili, g%/h	0,0912	0,2600	0,5768

* Gradul de transformare a parafinelor în acizi grași este exprimat prin indicele de aciditate al parafinelor (mg KOH/g).

** Cantitatea de acizi volatili este exprimată în g acid acetic la 100 g parafină, într-o oră de funcționare a instalației, și reprezintă media pe 5 ore a acizilor volatili separați.

Comparînd rezultatele determinărilor indicate în tabela 3 cu cele indicate în tabela 2, se constată următoarele:

a) Gradul de transformare în acizi a parafinelor lichide crește foarte mult cu temperatura. De exemplu 1,52 mg KOH/g la 100°C și 0,5 N l aer/min, după 5 h, față de 11,40 mg KOH/g la 130°C și 0,5 N l aer/min, după același timp.

b) În aceeași măsură ca și gradul de transformare crește și cantitatea de acizi volatili exprimați în acid acetic. De exemplu, 0,0056 g %/h la 100°C și 0,5 N l aer/min, față de 0,0415 g %/h la 130°C și 0,5 N l aer/min.

4) Variația gradului de transformare în acizi a parafinelor lichide, în funcție de debitul de aer, la temperatura de 140°C

Condițiile de lucru au fost identice ca și în varianta (2) în afara temperaturii, care pentru toate determinările acestei variante a fost de 140°C. Rezultatele obținute sînt indicate în tabela 4.

Tabela 6

Temperatura, °C	Debit de aer, N l/min		Creșterea gradului de transformare în acizi, %
	0,5 I.A.	1,5 I.A.	
100	1,52	2,10	38
130	11,40	15,80	30
140	13,84	46,90	239
150	27,60	51,08	85

Comparînd rezultatele determinărilor acestei variante cu rezultatele anterioare, se constată că la 140°C influența debitului de aer asupra gradului de transformare este mult mai mare decît la temperaturi mai mici. De exemplu, după 5 ore de oxidare la 100°C, cu debitul de aer de 0,5 N l/min, I. A. a fost de 1,52 mg KOH/g. În același condiții, cu debitul de 1,5 N l/min, indicele de aciditate a fost de 2,10 mg KOH/g, deci cu 30% mai mare decît la 0,5 N l/min.

După 5 ore de oxidare la 140°C, cu debitul de aer de 0,5 N l/min, I.A. a fost de 13,84 mg KOH/g. În aceleași condiții, cu debitul de 1,5 N l/min, I.A. a fost de 46,90 mg KOH/g, deci cu circa 240% mai mare decît la 0,5 N l/min.

5) Variația gradului de transformare în acizi a parafinelor lichide, în funcție de debitul de aer la temperatura de 150°C

Condițiile de lucru au fost identice cu determinările variantei (2). Deosebirea dintre aceste două variante constă în temperatură, care pentru toate determinările variantei (5) a fost de 150°C.

Rezultatele obținute sînt indicate în tabela 5.

Din tabela 5 rezultă aceleași concluzii ca și în cazul variantei (4), iar în plus se face constatarea că la temperaturi mai ridicate (150°C) limita superioară a gradului de transformare în acizi nu este atinsă în 5 ore, indicele de aciditate crescînd încă foarte mult de la oră la oră. De exemplu, la debitul de 1,5 N l/min, după 4 ore, A.I. al parafinei oxidate a fost de 38,50 mg KOH/g, iar după 5 ore — 51,08 mg KOH/g.

Din analiza în ansamblu a rezultatelor oxidărilor discontinue ale parafinelor lichide, în diferite condiții de lucru, se desprind următoarele concluzii:

— Gradul de transformare în acizi grași a parafinelor lichide tinde către o limită, de la care curba variației indicelui de aciditate rămîne practic orizontală.

— Limita maximă de transformare în acizi a parafinelor lichide este funcție de temperatură și debitul de aer, fiind cu atît mai mare cu cît aceștia sînt mai mari.

— Influența debitului de aer asupra gradului de transformare a parafinei lichide în acizi depinde de temperatură, fiind cu atît mai mare cu cît temperatura este mai mare. De exemplu, după 5 ore de oxidare în condițiile arătate gradul de transformare în acizi prezintă valorile indicate în tabela 6.

— Cantitatea de acizi volatili exprimată ca acid acetic este funcție de gradul de transformare în acizi a parafinei, crescînd foarte mult cu acesta, ceea ce dovedește că ruperea catenei și formarea acizilor au loc aproape de marginea catenei, obținîndu-se acizi cu moleculă mare și acizi cu moleculă mică.

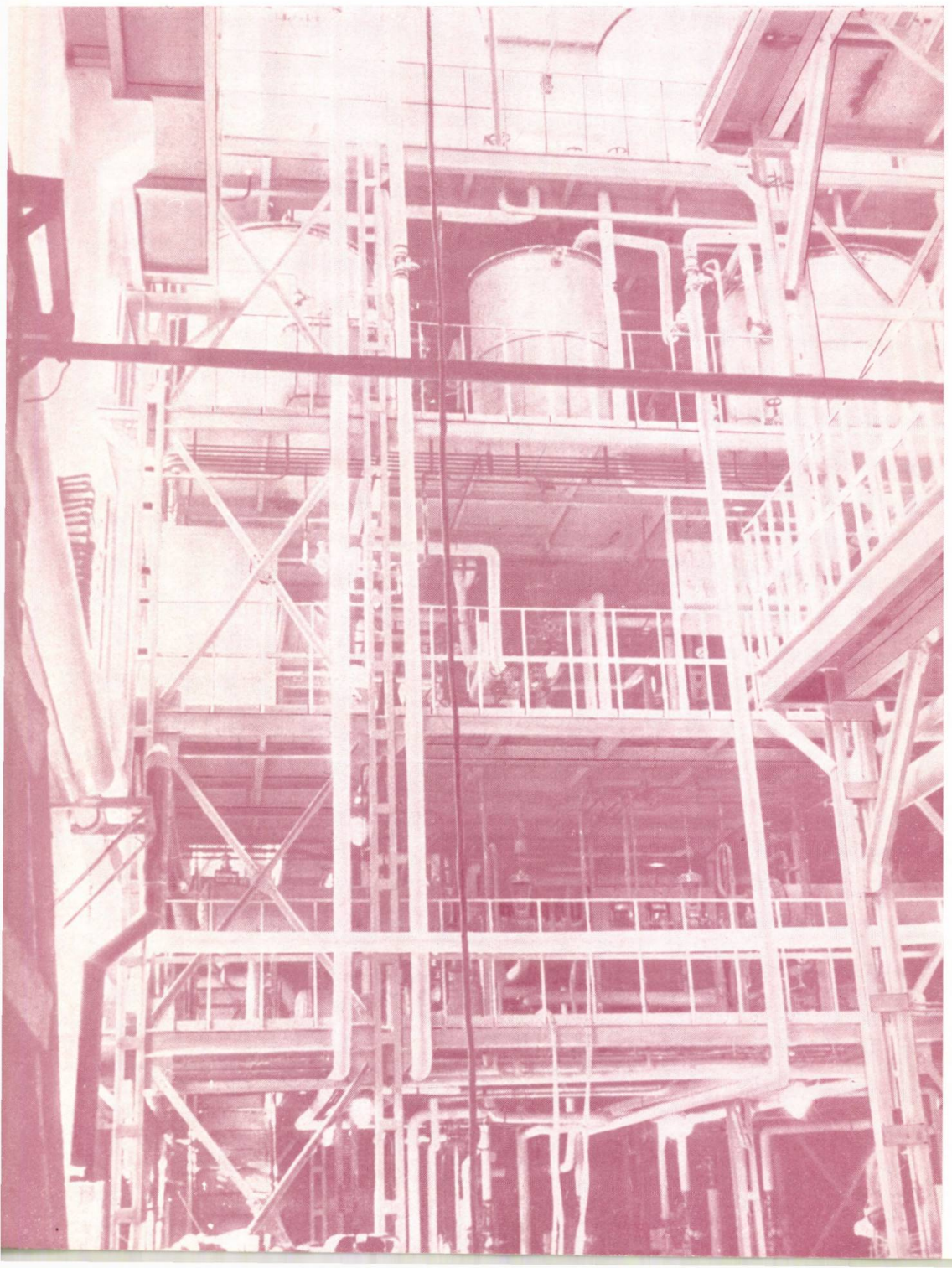
— Ca o consecință a influenței debitului de aer asupra gradului de transformare în acizi, cantitatea de acizi volatili obținuți la aceeași temperatură crește cu debitul de aer.

Această creștere se datorește în oarecare măsură antrenării mai accentuate a acizilor volatili C_1—C_4 de către curentul de aer mai puternic, dar, mai ales, este o urmare a măririi gradului de transformare.

Bibliografie

1. Başkirov, N. A. şi Kamzolkin, V. V. Cîteva aspecte ale mecanismului de oxidare a hidrocarburilor în fază lichidă. Aspecte din chimia hidrocarburilor, Ed. Acad. R.P.R. Bucureşti, 1960, p. 51—64.
2. Başkirov, N. A. Sinteza alcoolilor graşi superiori prin metoda oxidării directe a hidrocarburilor parafinice. În: Him. nauka i prom. 1, nr. 3, mart. 1956, p. 273—281.
3. Broich, Fr. Reacții de oxidare în petrochimie. În: Chem. Ing. Techn. nr. 1, ian. 1962, p. 45—61.
4. Bertschi, H. şi Wagner, G. Obținerea acizilor şi alcoolilor graşi prin scindarea cu ozon a olefinelor. În: Chem. Techn. nr. 12, dec. 1958, p. 690—692.
5. Burney, E. D., Weisemann, H. G. şi Fragen, N. Acizi bibazici prin oxidare directă. În: Petroleum Ref. nr. 6, iun. 1959, p. 186—188.
6. Drimuş, I., Klang, M. şi Manase, I. Contribuții la studiul unor produse neutre de la oxidarea parafinei. În: Studii şi cercetări de chimie, Acad. R.P.R., nr. 3—4, iul.—dec. 1955, p. 265—274.
7. Drimuş, I., Klang, M. şi Manase, I. Fabricarea alcoolilor graşi din produsele neutre de la oxidarea parafinei. În: Rev. Chim. 6, nr. 6, ian. 1955, p. 269.
8. Drimuş, I. Fabricarea acizilor graşi prin oxidarea hidrocarburilor superioare. În: Rev. Chim. 3, nr. 6, iun. 1952, p. 27.
9. Freidin, G. B. şi Tîşkovskii, V. K. Folosirea diferiților catalizatori la oxidarea parafinei. În: Him. i tehn. topliv i masel nr. 12, dec. 1959, p. 25—29.
10. Gu-Bo-e şi Cijen-ciao-U. Influența diferiților catalizatori asupra procesului de oxidare a parafinei. În: Him. i tehn. topliv i masel nr. 10, oct. 1959, p. 10—16.
11. Gu-Bo-e şi Cijen-ciao-U. Oxidarea parafinei moi din şisturi în scopul obținerii acizilor graşi. În: Him. i tehn. topliv i masel nr. 8, aug. 1960, p. 21—24.
12. Grün, A. şi Ulbrich, E. În: Angew. Chem. 36, 1923, p. 125.
13. Klang, M. şi Scheuerman, F. Oxidarea parafinelor superioare spre alcooli. În: Rev. Chim. 7, nr. 8, aug. 1956, p. 254.
14. Kudraşov, I. A. Fabricarea acizilor graşi sintetici. În: Him. n. i prom. nr. 5, mai 1959, p. 612—617.
15. Levin, A. I. Compoziția acizilor sintetici obținuți prin oxidarea parafinelor solide. În: Him. i tehn. topliv i masel nr. 6, iun. 1958, p. 29—33.
16. Moskin, P. A. şi Velizarieva, N. I. Obținerea de acizi graşi sintetici prin oxidarea parafinei. În: Him. i tehn. topliv i masel nr. 8, aug. 1957, p. 20—23 şi 30—34.

17. Manikovskaia, N. K. Calitatea acizilor grași sintetici în funcție de materia primă inițială. În: Him. i tehn. topliv i masel nr. 5, mai 1959, p. 38—41.
18. Langenbeck, W. și Pritzkow, W. În: Chem. Technik nr. 9, sept. 1952, p. 391.
19. Montarnal, R. Oxidarea sub acțiunea radiațiilor a hidrocarburilor în fază lichidă. În: Energie nucléaire nr. 6, nov. — dec. 1959, p. 282—288.
20. Moldavskii, L. B. Obținerea acizilor dicarboxilici din oxiacizi. În: Him. prom. nr. 2, febr. 1960, p. 112—114.
21. Nalbandian, B. A. Mecanismul oxidării hidrocarburilor la temperatură joasă. Aspecte din chimia hidrocarburilor. București, 1960, p. 121—129.
22. Orecikin, B. D., Popova, V. N. și Fedorov, P. A. Oxidarea parafinelor în instalație experimental-industrială. În: Him. i tehn. topliv i masel nr. 7, iul. 1960, p. 16—18.
23. Pattison, Scott. Industrial Fatty Acids and their application, New York, 1959.
24. Pritzkow, W. În: Ztschrft. für ang. Chem., **67**, 1955, p. 399.
25. Rieche, A. În: Ztschrft. für ang. Chem., **50**, 1937, p. 520 și **51**, 1938, p. 707.
26. Sidorov, A. V. Mecanismul oxidării hidrocarburilor în fază lichidă. În: Him. prom. nr. 7, iul. 1962, p. 490—495.
27. Semenov, N. N. Unele probleme în legătură cu reacția în lanț și teoria arderii. În: Usp. himii **26**, nr. 3, mart. 1957, p. 273—291.
28. Triandafilidi, I. G. Oxidarea parafinelor în fază de spumă cu recirculație, în condiții de laborator și rafinărie. În: Him. i tehn. topliv i masel nr. 11, nov. 1958, p. 27—33.
29. Tîșkovskii, V. K. Dezvoltarea proceselor de oxidare a hidrocarburilor din parafine. În: Him. i tehn. topliv i masel nr. 8, aug. 1957, p. 24—26.
30. Tîșkovskii, V. K. Sinteza acizilor grași superiori și a alcoolilor prin oxidarea continuă în fază lichidă a *n*-parafinelor cu lanț scurt. În: Him. prom. nr. 3, mart. 1959, p. 21—29.
31. Tîșkovskii, V. K. și Nebilova, E. M. Prepararea concomitentă a alcoolilor și acizilor grași superiori în procesul de oxidare continuă a parafinelor lichide cu structură normală. În: Masl. jirovaia prom. nr. 9, sept. 1957, p. 30—33.
32. Tîșkovskii, V. K. și Levina, I. M. Sinteza acizilor dicarboxilici prin oxidarea directă a parafinelor lichide cu oxigen din aer. În: Him. prom. nr. 4, apr. 1960, p. 272—275.
33. Tîșkovskii, V. K. Sinteza acizilor grași și alcoolilor prin oxidarea parafinelor lichide, Leningrad, 1960.
34. Tîșkovskii, V. K. În: J. prikl. himii **28**, 1955, p. 772.
35. Tiutiunikov, B. și Percenko, A. Piroluzita, catalizator pentru oxidarea parafinei. În: Him. i tehn. topliv i masel nr. 4, apr. 1960, p. 14—19.
36. Twig, H. G. Oxidarea în fază lichidă cu oxigen molecular. În: Chem. and ind. nr. 1, ian. 1962, p. 4—11.
37. Velizarieva, I. N. Alcooli grași superiori din produsele de oxidare ale parafinelor solide. În: Him. i tehn. topliv i masel, nr. 1, ian. 1960, p. 24—27.



Un aspect
de la Fabrica SIN.

I. Velea, I. Drimuș, Cl. Mătasă și C. Cristescu

COMPARAȚIE ÎNTRE PRINCIPALELE METODE DE OBȚINERE A CAPROLACTAMEI

Orice lucrare de cercetare privind un procedeu de fabricație a unui produs trebuie să fie precedată de un studiu documentar, prin care s-a parcurs întreaga literatură de specialitate și care să conțină în plus toate informațiile accesibile, ca cele provenite prin schimb de experiență cu întreprinderile din țară sau din țările socialiste, ori prin cereri de oferte din alte țări. Pe baza acestui material documentar trebuie întocmit un studiu tehnico-economic, care să preceadă munca de cercetare propriu-zisă.

De obicei, un produs chimic poate fi obținut prin mai multe metode — uneori zeci. Dintre acestea, unele pot fi eliminate de la început ca nefiind industrializabile. Cele care pot fi luate în considerare urmează a fi supuse analizei tehnico-economice, pentru a se găsi cele mai bune condiții de realizare în cadrul specific economiei țării respective.

Cercetătorul care se adresează în această situație unui economist pentru întocmirea studiului economic comparativ trebuie să pună la dispoziție un minimum de parametri tehnici (consumuri specifice, randamente, indicații asupra complexității procesului etc.), din care să se poată trage, în primă etapă, concluzii economice cu caracter orientativ.

Lipsa unor asemenea date sau insuficienta lor cunoaștere face ca cercetarea să înceapă adesea fără un studiu economic, luîndu-se în lucru una sau mai multe dintre posibilitățile preconizate, după aprecierea cercetătorului.

A proceda în acest fel înseamnă a scădea eficiența economică a cercetării.

În lucrarea de față se prezintă modul cum s-a întocmit un studiu tehnico-economic preliminar, care a stat la baza planului de cercetare în scopul alegerii metodelor celor mai interesante pentru fabricarea caprolactamei.

În literatura de specialitate sînt descrise peste 30 de procedee și variante de procedee pentru fabricarea caprolactamei. Dintre acestea s-au luat în considerare opt, care sînt sau pot fi industrializate.

1. Importanța aspectului economic în fabricarea caprolactamei

Producția industrială a fibrelor poliamidice are o vechime de aproximativ 25 de ani. Deși alte tipuri de fibre sintetice, ca cele poliesterice, poliacrilice sau polivinilice, mai noi, au actualmente un procent anual de creștere mai mare decît cele poliamidice, totuși acestea din urmă vor continua să fie cele mai apreciate în viitorii ani. Consumul poliamidelor nu se rezumă numai la industria textilă; el se extinde la multe alte industrii. Astfel, cordul poliamidic a dat rezultate dintre cele mai bune la fabricarea anvelopelor auto, unde intră în prețul de cost cu un procent aproape egal cu al cauciucului.

Dintre rășinile poliamidice, policaprolactama ocupă primul loc; dezvoltată la început în Europa, pătrunde în anul 1954 în S.U.A., unde tinde să înlocuiască nylonul-66 (mai scump) în multe domenii.

Celelalte poliamide prezintă astăzi un interes mai limitat, din diferite motive tehnico-economice (rilsanul, de exemplu, depinde de producția de ulei de ricin).

Cererile sporite de caprolactamă din ultimii ani au determinat ca numeroși producători din diferite țări să cumpere licențe sau să efectueze cercetări

asidue în acest domeniu, grăbind la maximum transpunerea rezultatelor în producție.

Ca urmare a cercetărilor a apărut o serie de procedee prin care s-a urmărit producerea unei caprolactame mai ieftine, mai pure, cu investiții mai mici sau din materii prime mai ușor accesibile.

În cadrul acestei lucrări se compară din punct de vedere tehnico-economic cîteva procedee pentru fabricarea caprolactamei. Datele pe care se bazează acest studiu sînt culese din literatura de specialitate tehnică și economică; în anumite cazuri s-au utilizat datele obținute la instalațiile din țară sau cele obținute în cadrul lucrărilor de laborator și pilot efectuate de autorii acestei lucrări.

Datorită originii eterogene a datelor utilizate, este posibil ca cifrele finale să fie susceptibile de ameliorări; totuși, din analiza lor se pot desprinde unele concluzii interesante asupra valorii tehnico-economice a procedeelor comparate, cu atît mai mult cu cît pentru următorii ani pe piața capitalistă se anunță o mare concurență între producătorii de caprolactamă, capacitățile de producție depășind posibilitățile de desfacere [1].

Importanța eficienței economice în producția de caprolactamă se poate aprecia ușor dacă se ia în considerare că o diferență la prețul de cost de 100 Rb/t, la o capacitate de 6 000 t/an și un timp de funcționare de 15 ani, creează o diferență de 9 mil. Rb, echivalentă cu valoarea a 10 000 t caprolactamă la prețul de vînzare internațional de circa 970 Rb*.

Tabela 1

Sursa de literatură	Afirmația privind procedeul utilizat
Nitrogen, nr. 13, sept. 1961, p. 1	Oxidarea ciclohexanului, oximarea ciclohexanonei cu hidroxilamină sau piroliza nitrociclohexanului (?)
Chimie et Industrie, nr. 9, sept. 1960, p. 388	Reducerea anilinei și oxidarea ciclohexilaminei
Chemische Industrie, nr. 12, dec. 1960, p. 97	
Chemische Industrie, nr. 11, nov. 1959, p. 24	Nitrarea ciclohexanului
Oil, Paint and Drug Reporter 19 iun. 1961.	

În literatura de specialitate care tratează problemele tehnico-economice legate de fabricarea caprolactamei se constată însă numeroase contradicții.

Pentru exemplificare, în tabela 1 se prezintă indicațiile privind procedeul utilizat în instalația dată în funcțiune la sfîrșitul anului 1960 la Beaumont — Texas (S.U.A.), acest procedeu prezentînd un deosebit interes, întrucît concernul Du Pont a anunțat că va putea reduce prețul caprolactamei prin folosirea lui cu circa 20%.

* Toate prețurile folosite în acest studiu au fost preluate din Catalogul decenial Oil, Paint and Drug Reporter, Hi-Lo, 1961, și convertite la cursul oficial de schimb.

În aceste condiții se pot remarca ușor dificultățile care stau în fața unei încercări de a sistematiza și corela datele existente în literatura de specialitate, procedeele fiind în mare majoritate apărate și prin păstrarea secretului industrial.

2. Materiile prime principale folosite pentru fabricarea caprolactamei

Deși metodele de obținere a caprolactamei pornesc aparent de la mai multe materii prime de bază, acestea se pot reduce, în ultimă analiză, la două: benzenul și toluenul.

Nu trebuie însă neglijat faptul că, deși în prezent o bună parte din ciclohexan se obține prin hidrogenarea benzenului, totuși, pentru viitor, se prevede extinderea metodelor de extragere a ciclohexanului ieftin direct din benzine. Această extragere se realizează prin distilări extractive, cristalizări, aductări sau alte procedee. Prin izomerizarea metilciclopentanului, conținut în benzine, la ciclohexan, conținutul benzinelor izomerizate poate atinge 25% ciclohexan [2].

Este probabil că metoda de hidrogenare a benzenului cu conținut de sulf cu hidrogen de asemenea impurificat cu sulf, pe catalizatori din sulfuri metalice, nu va reuși să permită producerea unui ciclohexan mai ieftin decît cel provenit din benzină.

De altfel, trebuie remarcat că, în prezent, cea mai mare parte din benzen se produce tocmai pe calea inversă, și anume prin aromatizarea benzinelor bogate în ciclohexan.

Toluenul este cu circa 25% mai ieftin decît benzenul și se procură mult mai ușor decît acesta din urmă. Procedeele de hidrodezalchilare catalitică, introduse de curînd în tehnică, vor permite transformarea toluenului și amestecurilor de xileni în benzen de calitate, ceea ce va avea drept urmare o nivelare a prețurilor de vînzare a acestora. [De altfel, consumul specific de toluen este mai mare la randamente egale decît cel de ciclohexan sau benzen, datorită decarboxilării care are loc la transpoziția brevetată de Snia-Viscosa (planșa 7)].

Pentru fabricarea caprolactamei mai este necesară și o combinație a azotului, care, grefată printr-un mijloc ce variază de la un proces la altul, va da heterociclul final cu ajutorul a diferite materii auxiliare (clor, bioxid de sulf etc.).

Această combinație a azotului derivă, desigur, în toate cazurile, de la amoniac. În afară de azotul intrat în molecula de caprolactamă, o parte din azotul din amoniac se va pierde sub formă nerecuperabilă (de exemplu N_2 și N_2O la oxidare), iar o bună parte se va regăsi sub formă de sulfat de amoniu.

Acesta din urmă are un rol important în producția de caprolactamă, în urma faptului că transpoziția Beckmann se efectuează în mediu de acid sulfuric, iar extragerea caprolactamei formate trebuie efectuată în mediu neutru.

Datorită faptului că neutralizarea se face cu amoniac, se formează cantități importante de sulfat de amoniu (subprodus destul de greu de valorificat).

3. Ipoteze de calcul pentru estimarea rentabilității relative a diferitelor procedee

Pentru estimarea rentabilității relative a diferitelor procedee de fabricare a caprolactamei s-au folosit, pentru produsele luate în considerare ca materii prime, auxiliare și subproduse, prețurile de vînzare întîlnite pe piața internațională, în condițiile indicate anterior. În același timp s-a urmărit ca prețurile de vînzare să reflecte cît mai judicios calitatea substanțelor folosite în procesele tehnologice, presupunîndu-se pentru calcul următoarele ipoteze:

a. Un produs chimic care este fabricat și vîndut pe piața internațională de mai multe firme din mai multe țări are un profit mijlociu de 10%, care apare ca diferență între valoarea realizată prin vînzarea mărfii și cheltuielile sale de producție. În această categorie intră și caprolactama, care în prezent este produsă de numeroase firme din diverse țări.

b. Întrucît cea mai mare cantitate de caprolactamă produsă pe plan mondial se obține prin procedeul de hidrogenare a fenolului, s-a considerat că acest procedeu a fixat prețul de vînzare al caprolactamei cu profitul mijlociu de 10% și cu un preț de cost ipotetic de circa 873 Rb/t.

c. Rentabilitatea relativă a procedeelor analizate și prezentate s-a determinat în raport cu costul menționat, presupunînd că în momentul în care producătorii de caprolactamă vor întîmpina dificultăți în desfacerea producției, prin crearea de noi capacități, prețul de vînzare va trebui să scadă și, ca atare, nu vor mai rezista decît acele procedee prin care se vor obține prețuri de cost mai mici.

d. Pentru a suplini lipsa unor date tehnice și economice — lipsă inerentă, după cum s-a mai arătat, fazei de documentare sau de cercetare în laborator și chiar pilot — și pentru a putea face totuși evaluări de costuri, respectiv de rentabilitate, în cadrul acestei lucrări s-a recurs la o serie de simplificări arbitrare.

În cadrul ipotezelor de calcul menționate și pentru simplificarea expunerii, s-au folosit următoarele notații:

P — profitul mijlociu (diferența realizată între prețul de vînzare al caprolactamei și cheltuielile de producție), evaluat, în mod convențional, la 10% din prețul de vînzare;

S — supraprofitul pe care-l realizează întreprinderile care lucrează după procedee mai avansate;

V — prețul de vînzare al caprolactamei;

M — costul materiilor prime necesare pentru fabricarea unei tone de caprolactamă;

s — valoarea realizată prin vînzarea subproduselor care rezultă la fabricarea unei tone de caprolactamă;

x — costul procesului de transformare, în condițiile arătate în continuare.

În acest caz, se poate scrie:

$$V = M + x - s + S + P = C + S + P, \quad (1)$$

în care $C = M + x - s$ reprezintă totalitatea cheltuielilor necesare pentru obținerea unei tone de caprolactamă printr-un procedeu.

4. Modul de determinare a costului procedeelor

Deoarece fiecare procedeu de fabricare a caprolactamei comportă mai multe faze, se poate scrie:

$$C = (M_1 + M_2 + \ldots + M_m) + (x_1 + x_2 + \ldots x_m) - (s_1 + s_2 + \ldots + s_m) \quad (2)$$

Pe baza studiului din literatura de specialitate, apoi de laborator și pilot (iar la nevoie în semiindustrial) se cunoaște din ce în ce mai bine bilanțul de materiale, deci valorile lui M și s din relația precedentă. Pentru a afla valoarea lui C, cu ajutorul căreia se poate calcula $S + P$ (valoare aleasă ipotetic ca o măsură a rentabilității relative), trebuie cunoscute costurile proceselor, adică $x_1 + x_2 + \ldots + x_m$).

Aceste valori nu se pot calcula din cercetările de laborator, iar literatura de specialitate nu dă datele necesare. Pentru acest motiv s-a recurs la aproximări, prin analogie, utilizînd procese tehnologice, devenite clasice, ale unor produse de mare circulație, care se prepară într-o singură fază, din materii prime ieșite din regimul de monopol.

Aproape toată tehnologia organică de sinteză este o succesiune de procese fundamentale (oxidări, hidrogenări, nitrări, sulfonări etc.), însoțite de operații de separare a produselor de reacție și de purificarea produselor intermediare sau finite (filtrare, cristalizare, distilare etc.).

Pentru exemplificare se presupune că este necesară aproximarea costului procesului de hidrogenare, în diferite condiții de presiune, temperatură etc., utilizînd diverși catalizatori.

Din relația (1) se scoate valoarea lui x:

$$x = V - M + s - S - P \quad (3)$$

Presupunînd că:

$S = 0$, iar $P = 10\%$ din V, relația (3) devine:

$$x = 0{,}9V + s - M \quad (4)$$

a) Hidrogenarea la presiune și temperatură înaltă, în fază lichidă, cu catalizatori comuni

— Anilina (365 Rb/t) se transformă în ciclohexilamină prin hidrogenare (220°C, 170 at, catalizator Ni) cu un randament de 82% (subprodus 0,05 t/t diciclohexilamină; 1 050 Rb/t). Prețul ciclohexilaminei este de 950 Rb/t.

Costul hidrogenării este de circa 500 Rb/t.

— Acidul palmitic (275 Rb/t) se hidrogenează sub formă de esteri în condiții asemănătoare, obținîndu-se alcool cetilic (785 Rb/t) cu randamente aproape cantitative.

Costul hidrogenării este de circa 400 Rb/t.

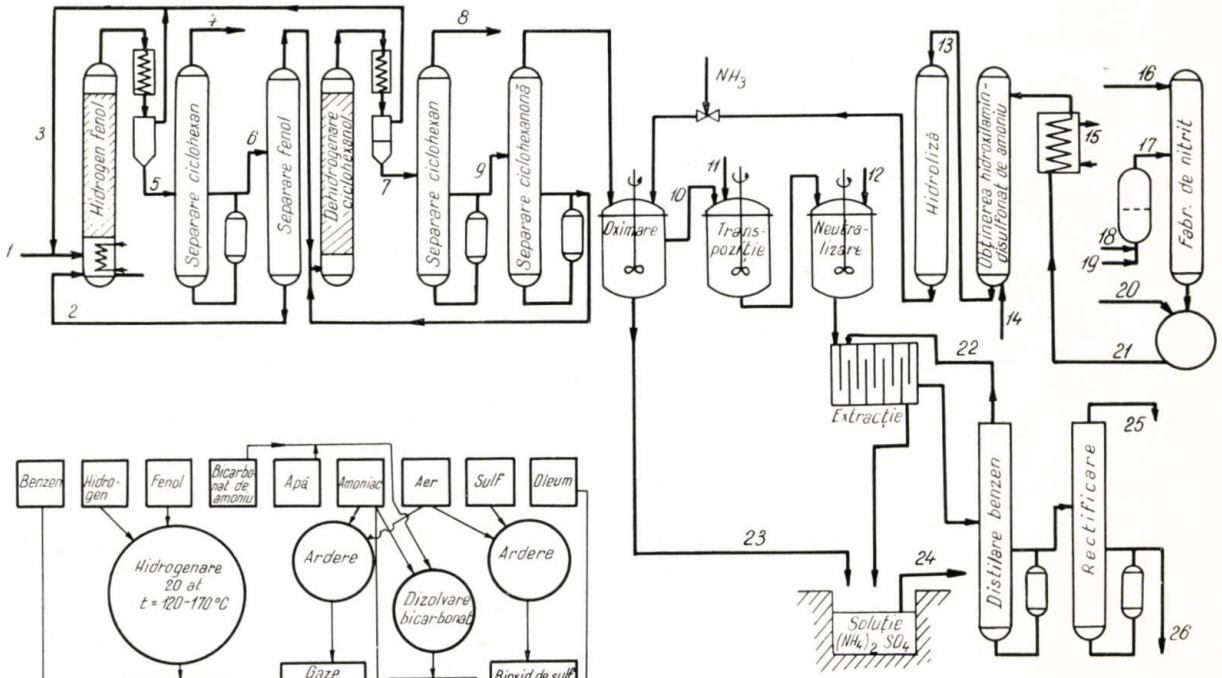


Fig. 1*a*. Procedeul prin hidrogenarea fenolului:

1 — hidrogen proaspăt; *2* — fenol; *3* — hidrogen recuperat; *4* — ciclohexan; *5* — ciclohexanol brut; *6* — ciclohexanol intermediar; *7* — ciclohexanonă brută; *8* — ciclohexan brut; *9* — ciclohexanol-ciclohexanonă; *10* — oximă; *11* — oleum; *12* — soluție de amoniac; *13* — hidroxilamindisulfonat de amoniu; *14* — bioxid de sulf; *15* — sodă; *16* — soluție de carbonat de amoniu; *17* — gaze nitroase; *18* — aer; *19* — amoniac; *20* — soluție de amoniac 24%; *21* — soluție de nitrit de amoniu; *22* — benzen; *23* — soluție de sulfat de amoniu; *24* — spre cristalizarea sulfatului de amoniu; *25* — lactamă; *26* — reziduuri.

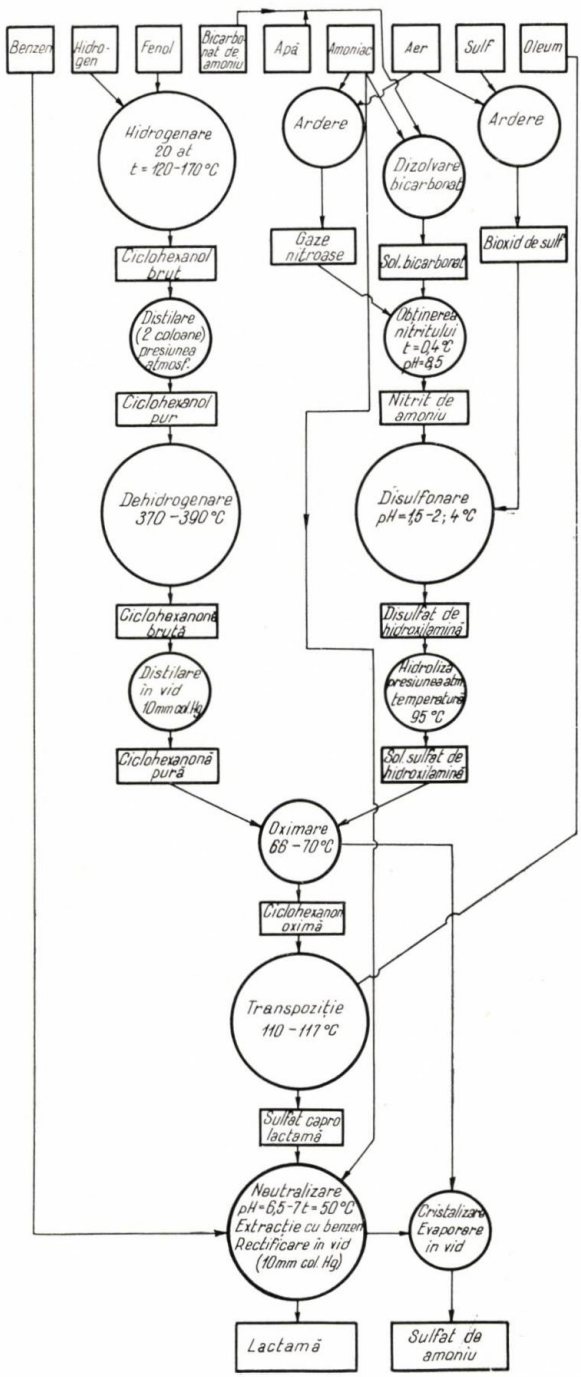


Fig. 1*b*. Procedeul prin hidrogenarea fenolului.

b) Hidrogenarea la presiune înaltă și temperatură scăzută, în fază lichidă, cu catalizatori metale prețioase

— Furfurolul (240 Rb/t) se hidrogenează la alcool tetrahidrofurfurilic (625 Rb/t) (35°C, 150 at, catalizator Pt, în solvent) cu randamente ridicate.

Costul hidrogenării este de 320 Rb/t.

c) Hidrogenarea la presiune medie, în fază gazoasă, cu catalizatori comuni

— Fenolul (305 Rb/t) se hidrogenează la ciclohexanol (515 Rb/t) în fază gazoasă (150°C, 20 at, catalizator Ni) cu randamente ridicate.

Costul hidrogenării este de 160 Rb/t.

d) Hidrogenarea la presiune atmosferică, în fază gazoasă, cu catalizatori comuni

— Nitrobenzenul (222 Rb/t) se hidrogenează la anilină (365 Rb/t) în fază gazoasă (200°C, catalizator Cu) cu randamente ridicate. Din 1,20 t nitrobenzen se obține 1,0 t anilină (procesul concurează cu reducerea utilizînd hidrogen în stare născîndă).

Costul hidrogenării este de 60 Rb/t.

— Benzenul (95 Rb/t) se hidrogenează la ciclohexan (170 Rb/t) în fază gazoasă (120°C, catalizator Ni) cu randament cantitativ.

Costul hidrogenării este de 60 Rb/t.

Din exemplele precedente se poate constata că prețul unui proces fundamental este dependent în măsură importantă de parametrii tehnologici, ca temperatura și presiunea de lucru, și într-o măsură mai mică de costul catalizatorului și de randament (acesta din urmă afectează îndeosebi costul materiei prime și, într-o măsură mai mică, costul procesului). Procesele prezentînd caracteristici speciale, ca, de exemplu, coroziune puternică (deci creșterea costurilor de întreținere) sau necesitatea unei protecții deosebite împotriva incendiilor sau exploziilor, sînt desigur mai costisitoare.

5. Considerații asupra complexității procedeelor

Pentru a putea avea o imagine a complexității totale a unui procedeu s-a pornit de la premisa generală potrivit căreia complexitatea procedeului este proporțională cu numărul de faze necesare pentru a transforma produsul din materia primă (benzen sau toluen) în caprolactamă. În același timp, complexitatea totală a unui procedeu este proporțională și cu complexitatea fiecăreia dintre operațiile care-l compun, avîndu-se în vedere și cantitatea de material supusă operației respective.

În procedeul avînd ca bază fenol, dehidrogenarea ciclohexanului la ciclohexanonă are loc pe linia principală, efectuîndu-se asupra întregii cantități de produs, pe cînd în procedeul de oxidare a ciclohexanului, ciclohexanolul de dehidrogenat reprezintă circa 30 % din fluxul liniei principale.

Acest calcul fiind de la bun început aproximativ, s-au utilizat valori arbitrare, cu care s-au cotat complexitățile fiecărei faze în parte, adăugîndu-se totodată și complexitatea necesară pentru prepararea intermediarilor costisitori secundari (de exemplu a soluției de sulfat de hidroxilamină) sau a produșilor secundari vandabili, al căror preț contribuie la scăderea prețului de cost al caprolactamei (acizii dicarboxilici).

Rezultatele au fost exprimate în procente, luîndu-se valoarea 100 pentru procedeul cel mai răspîndit, hidrogenarea fenolului (procedeul *I*).

6. Prezentarea tehnico-economică a principalelor procedee de fabricare a caprolactamei

1. Hidrogenarea fenolului (planșa 1, fig. 1*a* și 1*b*).

Fenolul (304 Rb/t) este redus la ciclohexanol (525 Rb/t), iar acesta se dehidrogenează la ciclohexanonă (625 Rb/t).

Ciclohexanona este oximată cu o soluție de sulfat de hidroxilamină.

Procedeul se bazează pe transformarea benzenului în caprolactamă folosind opt faze intermediare, incluzînd fabricarea hidroxilaminei.

Prepararea sulfatului de hidroxilamină se remarcă prin costuri ridicate și dificultăți tehnologice.

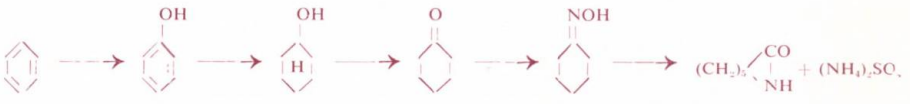
Sulfatul de amoniu rezultat din reacție este produs în cantități mari și reprezintă aproape 20 % din prețul de vînzare al caprolactamei; el este un îngrășămînt greu de valorificat, al cărui preț este mai mic decît valoarea oleumului și amoniacului din care provine.

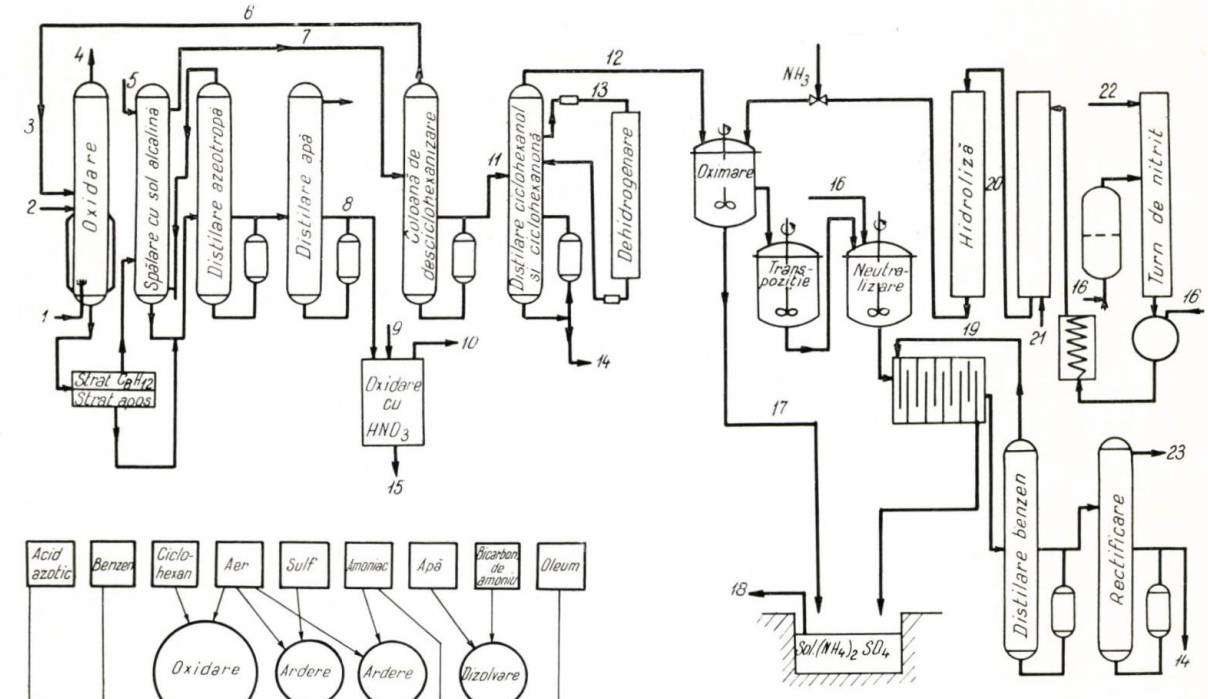
Posibilitățile de ieftinire sînt limitate, și anume: obținerea fenolului fie din cumen, fie din fenilciclohexan (cu obținerea concomitentă de ciclohexanonă) și înlocuirea liniei de hidroxilamină prin utilizarea nitroalcanilor, conform planșei 9.

Notă: Toyo Rayon părăsește producția de caprolactamă pornind de la fenol și trece la cea pornind de la ciclohexan [4].

Planșa 1

PROCEDEUL PRIN HIDROGENAREA FENOLULUI

Linia principală							
Consumul sau producția specifică	1	1,07	1,09	1	1,1	1	6
Materiile prime, consumul specific × prețul unitar, Rb	Benzen 1×95 Acid sulfuric 1,7×20 Hidroxid de sodiu 1,7×57	Inclus în operație	Inclus în operație	Sulf 1,1×21,5 Amoniac 1,03×85	Acid sulfuric 1,25×20 Amoniac 0,75×85		
Costul materiilor prime pe fiecare proces, Rb	226	—	—	110	90		
Costul comparativ estimat al proceselor, Rb	Sulfonare + topire alcalină + hidrogenare la 20 at + dehidrogenare + fabricare sulfat de hidroxilamină + oximare + transpoziție = 700						
Subprodusele valorificabile, producția specifică × prețul unitar, Rb	Sulfit de sodiu rezidual 2,45×35				Sulfat de amoniu 6×29		
Costul comparativ estimat al caprolactamei, Rb	226+110+90+700−(85+175) = 866						



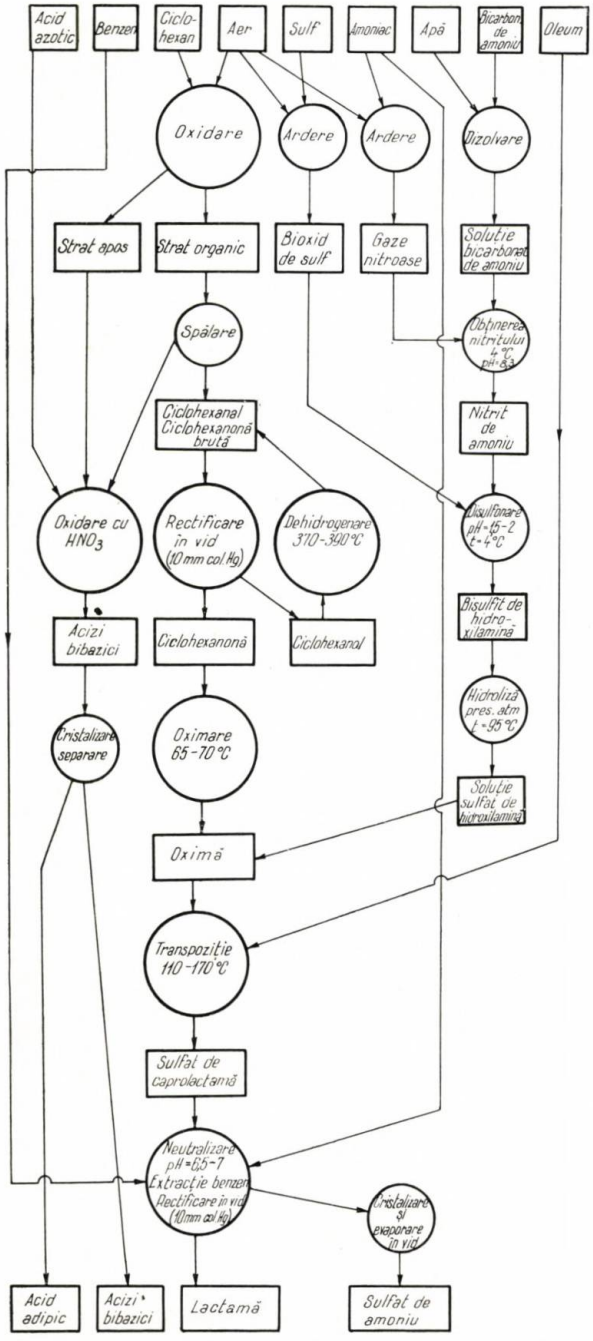


Fig. 2*a*. Procedeul prin oxidarea ciclohexanului:

1 — aer; *2* — apă; *3* — ciclohexan; *4* — gaze de eşapament; *5* — soluţie de hidroxid de sodiu; *6* — ciclohexan de recirculare; *7* — strat gras; *8* — ulei X; *9* — acid azotic 65%; *10* — recuperarea oxizilor de azot; *11* — ciclohexanol—ciclohexanonă; *12* — ciclohexanonă; *13* — ciclohexanol; *14* — reziduu; *15* — acizi dicarboxilici; *16* — amoniac; *17* — soluţie de sulfat de amoniu; *18* — la evaporare şi cristalizare; *19* — benzen; *20* — hidroxilamindisulfonat de amoniu; *21* — bioxid de sulf; *22* — soluţie de carbonat de amoniu; *23* — lactamă.

Fig. 2*b*. Procedeul prin oxidarea ciclohexanului.

II. Oxidarea ciclohexanului (planşa 2, fig. 2*a* şi 2*b*)

Ciclohexanul se oxidează catalitic (170°C, 35 at, catalizator Co) la un amestec de ciclohexanol şi ciclohexanonă. Ciclohexanolul rezultat este dehidrogenat la ciclohexanonă, care este transformată în lactamă la fel ca în procedeul *I*.

Subprodusele oxidării ciclohexanului se prelucrează cu acid azotic la acizi dicarboxilici, ceea ce atrage o mărire corespunzătoare a indicelui de complexitate.

Procedeul se bazează pe obţinerea unei ciclohexanone ieftine prin prelucrarea ciclohexanului, care este obţinut fie prin hidrogenarea benzenului, în care caz costă 170 Rb/t (faţă de 95 Rb/t, preţul benzenului), fie prin separarea din benzinele primare naftenice. În R.P.R. există benzine naftenice care pot fi folosite mai bine la fabricarea ciclohexanului decît cele folosite pe piaţa mondială.

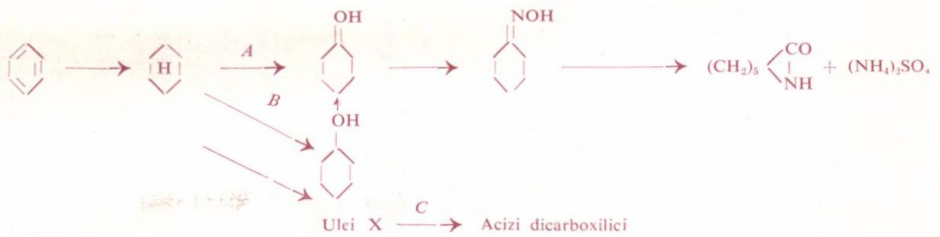
Procedeul de extragere a ciclohexanului este industrializat pe scară largă în S.U.A. Desigur că ciclohexanul separat din benzină costă mai puţin decît cel obţinut prin hidrogenarea benzenului.

Procedeul necesită o linie de hidroxilamină costisitoare, precum şi o linie de oxidare cu acid azotic şi separare a acizilor dicarboxilici (care se ridică la aproape jumătate din producţia de caprolactamă).

Planșa 2

PROCEDEUL PRIN OXIDAREA CICLOHEXANULUI

Linia principală



Consumul sau producția specifică, linia principală	1	1	1	1,1	1	6
Materiile prime, consumul specific × prețul unitar, Rb	Benzen 1×95	*A*, *B*. Inclus în operație *C* Acid azotic 0,3×77,5		Sulf 1,1×21,5 Amoniac 1,0×85	Acid sulfuric 1,25×20 Amoniac 0,75×85	
Costul materiilor prime pe fiecare proces, Rb	95	25		110	90	
Costul comparativ estimat al proceselor, Rb	Hidrogenare I + oxidare la 20 at + hidrogenare II + oxidare cu HNO_3 + fabricare sulfat de hidroxilamină + oximare + transpoziție = 900					
Subprodusele valorificabile, producția specifică × prețul unitar, Rb				Acizi dicarboxilici 0,43×500 = 215	Sulfat de amoniu 6×29	
Costul comparativ estimat al caprolactamei, Rb	95 + 25 + 110 + 90 + 900 − (215+175) = 830					

Procedeele noi de mărire a randamentului oxidării înspre ciclohexanonă (85%, conform procedeului Zimmer — High Polymers) nu afectează prea mult costul procedeului, deoarece se produce o scădere proporțională a producției de acizi dicarboxilici. Aceștia au o valoare aproximativ egală cu cea a ciclohexanonei.

Posibilități mai importante de ieftinire a caprolactamei rezidă în utilizarea ciclohexanului din petrol, simplificarea oxidării și înlocuirea liniei de hidroxilamină prin utilizarea nitroalcanilor, conform planșei 8.

Notă: această metodă a fost transpusă industrial de B.A.S.F. [5] și este extinsă în S.U.A. de către Dow-Badische [6].

III. Nitrarea ciclohexanului (planșa 3 și fig. 3*a* și 3*b*)

Prin nitrarea ciclohexanului (170 Rb/t) cu acid azotic (78 Rb/t) se obține nitrociclohexan, care prin hidrogenare în fază gazoasă (170°C, presiune atmosferică, catalizatori comuni) dă ciclohexanonoximă cu randamente ce trec de 95%.

Transpoziția la caprolactamă se face în mod obișnuit.

Randamentul moderat de la nitrare este compensat de apariția unor subproduse valoroase.

Procedeul se bazează pe faptul că prin reducerea nitroderivaților pot rezulta nitrozoderivați, care se izomerizează la oxime.

Materia primă, ciclohexanul a fost tratată la procedeul *II*.

Nitrarea ciclohexanului poate decurge fie în fază lichidă, fie în fază de vapori. În primul caz se lucrează sub presiune, obținîndu-se cantități mari de produse de oxidare, ca acid adipic, iar în cel de-al doilea caz se lucrează sub presiune atmosferică, la 400°C, ca subproduse formîndu-se îndeosebi nitroalcani inferiori.

Introducerea azotului în moleculă se face cu ajutorul acidului azotic de 50—60%, care este ieftin. Procedeul nu necesită deci linia de hidroxilamină; amplasarea instalațiilor lîngă uzine de acid azotic poate duce la scăderea costului nitrării. Printr-o valorificare judicioasă a subproduselor, care pot fi recuperate în cantități mai mari decît cele indicate, costul caprolactamei produse prin acest procedeu poate scădea apreciabil.

În R.P.R. baza de materii prime este asigurată, întrucît există bogate resurse de benzine naftenice și de metan (deci HNO_3). Fazele reduse ca număr presupun instalații mai puțin costisitoare.

Notă: în U.R.S.S. există o instalație experimentală cu 80 de lucrători și este în construcție o instalație industrială de fabricare a caprolactamei din nitrociclohexan [8]. În S.U.A. există cel puțin o instalație industrială care folosește acest procedeu (Beaumont—Texas).

Concernul Du Pont a arătat că prin utilizarea acestui procedeu se poate obține o caprolactamă cu 20% mai ieftină decît cea produsă pe calea hidrogenării, motiv pentru care proiectul unei uzine de caprolactamă pe bază de fenol a fost abandonat [9].

IV. Fotonitrozarea ciclohexanului (planșa 4 și fig. 4*a* și 4*b*)

Ciclohexanul (170 Rb/t) se tratează cu oxizi de azot (proveniți din oxidarea amoniacului) și acid

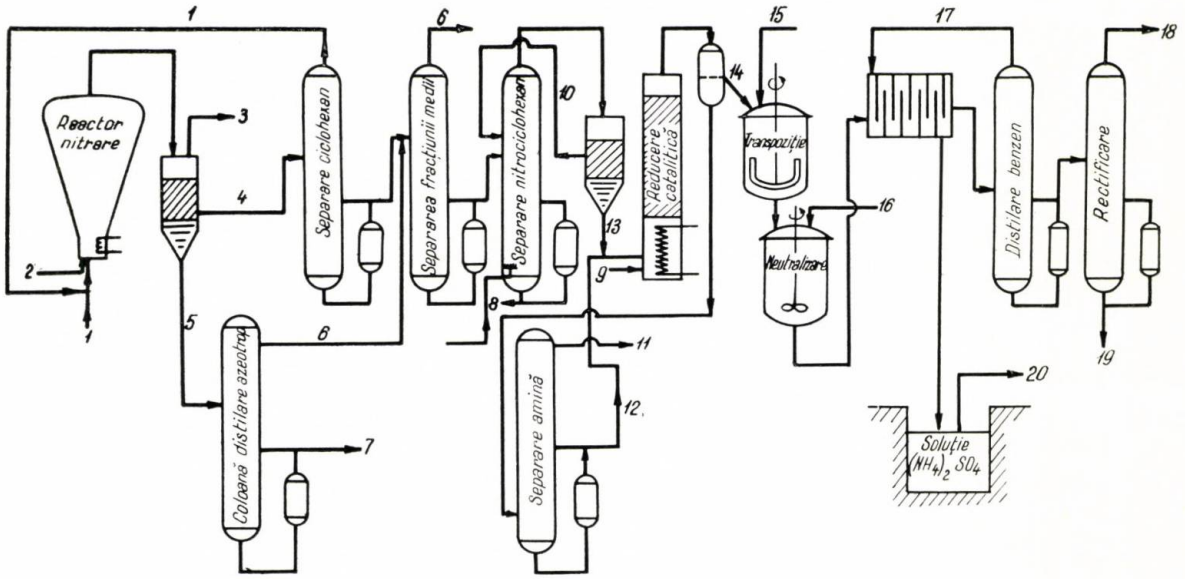
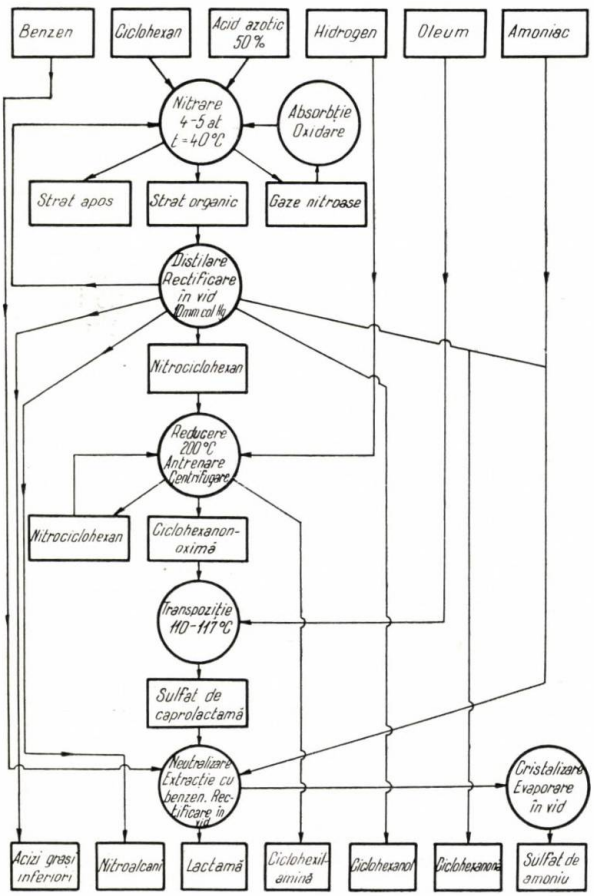


Fig. 3*a*. Procedeul prin nitrarea ciclohexanului:

1 — ciclohexan; *2* — acid azotic; *3* — oxizi de azot; *4* — strat uleios; *5*—strat apos; *6*—ciclohexanol—ciclohexanonă—nitroalcani; *7* — ape; *8* — reziduuri; *9* — hidrogen; *10* — ape; *11* — ciclohexilamină; *12* — nitrociclohexan—ciclohexanonoximă; *13* — nitrociclohexan; *14* — oximă; *15* — oleum; *16* — amoniac; *17* — benzen; *18* — lactamă; *19* — reziduuri; *20* — la evaporare și cristalizare.

clorhidric (sau clorură de nitrozil) în cîmp de radiații ultraviolete. Se formează ciclohexanonoximă și clorhidratul acesteia, cu randamente mari, la temperatură ambiantă. Transpoziția oximei se face ca la procedeul *I*.

Fig. 3*b*. Procedeul prin nitrarea ciclohexanului.



Randamentul cuantic mic, circa 0,6, presupune un consum de energie electrică mare, al cărei preț diferă de la țară la țară.

Utilizarea radiațiilor ionizante provenite din deșeuri de la reactorii nucleari, oferă posibilitatea ieftinirii energiei radiante utilizate.

Numărul mic de faze, simplitatea operației de oximare fotochimică, precum și randamentul final ridicat (care poate ajunge la peste 90%) determină ca acest procedeu să pară deosebit de interesant, în momentul în care problema consumului de energie radiantă este rezolvată convenabil.

Materia primă este ieftină: ciclohexan care poate proveni din petrol, amoniac (forma cea mai ieftină a azotului legat) și acid clorhidric gazos, produs secundar în procesele de clorurări organice.

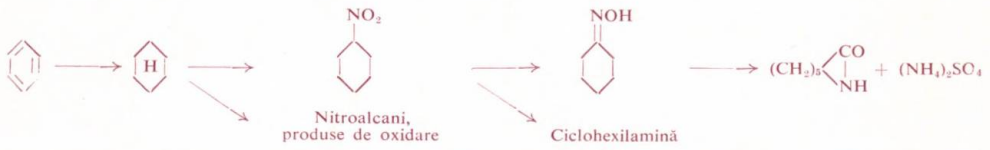
Toate aceste considerații ne duc la afirmația că acest procedeu poate fi deosebit de interesant în viitor.

Notă: pentru rezolvarea problemei consumului de energie radiantă, în U.R.S.S. s-au efectuat cercetări de folosire a radiațiilor solare, întreprinse de către Institutul energetic «G. M. Krijianovski» al Academiei de Științe a U.R.S.S. și Institutul de cercetări și proiectări ale industriei azotului, GIAP, apoi și de Institutul de chimie organică al Academiei de Științe a R.S.S. Armene. În acest scop s-a construit un pilot la Kirovahan [11], și pe baza datelor obținute se construiește o instalație la Razdan [3].

Pe baza brevetelor Toyo și Inventa A.G. — Emser Werke A.G. (Br. jap. 216535, Br. fr. 1266054 și Br. brit. 844789, Br. fr. 1186050) se construiesc sau au intrat în funcțiune mari capacități în diferite țări (I.C.I. — Anglia, la Severnside, Toyo — Japonia, la Nagoya, Celanesse Mexicana — Mexic [22], iar pe baza procedeului BASF se construiește o uzină în S.U.A., la Freeport-Texas [2, 21]).

Planșa 3

PROCEDEUL PRIN NITRAREA CICLOHEXANULUI

Linia principală						
Consumul sau producția specifică, linia principală	1,5	1,5	1,4	1,1	1	2
Materiile prime, consumul specific × prețul unitar	Benzen 1,5×95	Acid azotic 0,85×77,5	Inclus în operație	Acid sulfuric 1,29×20 Amoniac 0,75×85		
Costul materiilor prime pe fiecare proces, Rb	142	65	–	90	–	–
Costul comparativ estimat al proceselor, Rb	Hidrogenare + nitrare la presiune atmosferică + reducere la presiune atmosferică + transpoziție = 750					
Subprodusele valorificabile, producția specifică × prețul unitar, Rb			Nitroalcani + prod. oxidare 0,5×300	Ciclohexilamină 0,045×970		Sulfat de amoniu 2×29
Costul comparativ estimat al caprolactamei, Rb	142 + 65 + 90 + 750 − (150 + 40 + 58) = 800					

V. Oxidarea ciclohexilaminei (planșa 5 și fig. 5*a* și 5*b*)

Anilina (365 Rb/t) se transformă în ciclohexilamină prin hidrogenare (220°C, 170 at, catalizator Ni) dînd ca produs secundar diciclohexilamină (1 050 Rb/t). Prețul ciclohexilaminei este de 950 Rb/t, cu puțin mai mic decît cel al caprolactamei (970 Rb/t).

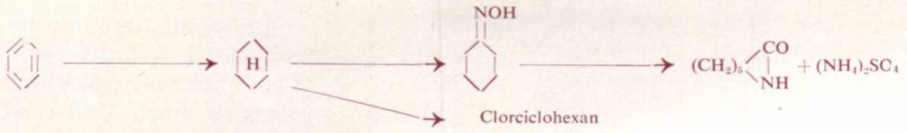
Transformarea ciclohexilaminei în ciclohexanonoximă se face cu ajutorul soluțiilor de peroxid de hidrogen 35% (355 Rb/t).

Procesul se bazează pe faptul că prin oxidarea blîndă a aminelor se pot obține nitrozoderivați, care izomerizează la oxime.

Dificultatea deosebită pe care o prezintă hidrogenarea anilinei a făcut ca pentru obținerea ciclo-

Planșa 4

PROCEDEUL PRIN FOTONITROZAREA CICLOHEXANULUI

Linia principală						
Consumul sau producția specifică, linia principală	0,8	0,8		1,1	1	2
Materiile prime, consumul specific × prețul unitar, Rb	Benzen 0,8×95		Clor 0,1×65 Amoniac 0,25×85 Energie electrică 6 600 kW × 0,01	Acid sulfuric 1,29×20 Amoniac 0,75×85		
Costul materiilor prime pe fiecare produs, Rb	76		94	90		
Costul comparativ estimat al proceselor, Rb	Hidrogenare + fotonitrozare + fabricare clorură de nitrozil + transpoziție = 580					
Subprodusele valorificabile, producția specifică × prețul unitar, Rb				Clorciclohexan 0,1×140		Sulfat de amoniu 2×29
Costul comparativ estimat al caprolactamei, Rb	76 + 94 + 90 + 580 − (14+58) = 768					

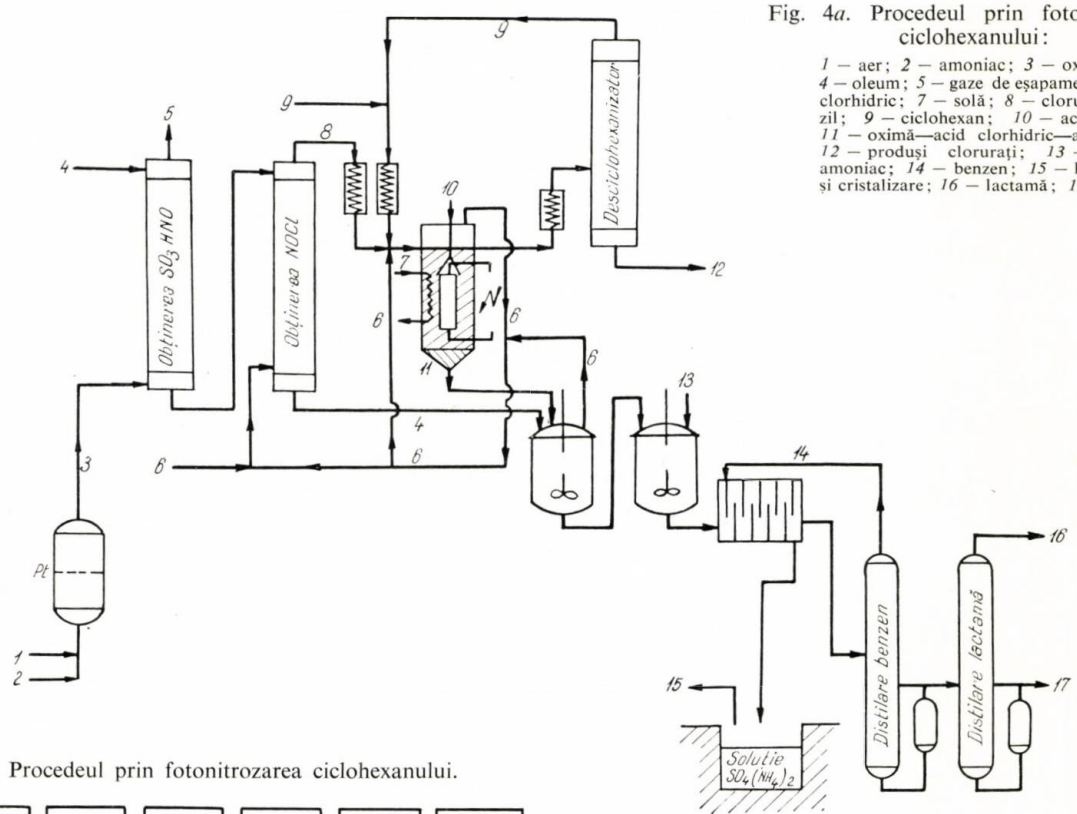
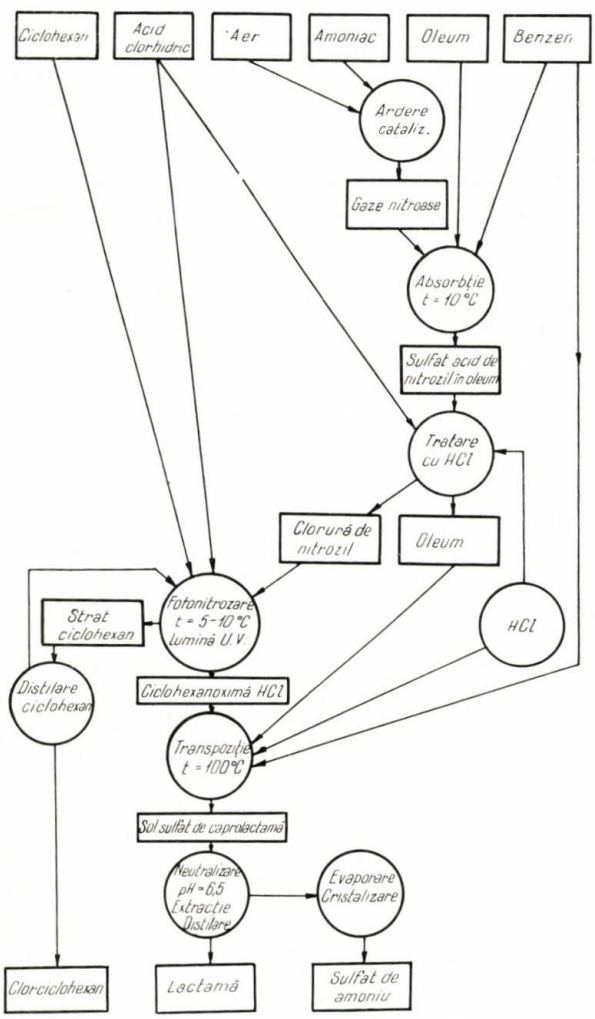


Fig. 4*a*. Procedeul prin fotonitrozarea ciclohexanului:

1 — aer; *2* — amoniac; *3* — oxizi de azot; *4* — oleum; *5* — gaze de eşapament; *6* — acid clorhidric; *7* — sodă; *8* — clorură de nitrozil; *9* — ciclohexan; *10* — acid sulfuric; *11* — oximă—acid clorhidric—acid sulfuric; *12* — produşi cloruraţi; *13* — soluţie de amoniac; *14* — benzen; *15* — la evaporare şi cristalizare; *16* — lactamă; *17* — reziduu.

Fig. 4*b*. Procedeul prin fotonitrozarea ciclohexanului.



hexilaminei să fie utilizat industrial un alt procedeu, amonoliza clorciclohexanului, care presupune ca materie primă tot ciclohexanul.

Se remarcă faptul că preţul materiilor prime este superior produselor rezultate, datorită atît costului ridicat al anilinei cît şi celui al peroxidului de hidrogen.

În acelaşi timp, lucrul cu catalizatori pe bază de wolfram, la temperaturi scăzute, face ca şi faza a II-a, oxidarea ciclohexilaminei, să constituie un procedeu dificil, deşi randamentele şi puritatea sînt înalte.

Posibilităţile de ieftinire sînt condiţionate de alte industrii, ca cea a fabricării apei oxigenate, sau cea a fabricării anilinei, ceea ce nu va determina probabil o schimbare a situaţiei în viitorul apropiat.

Notă: se menţionează existenţa unui pilot funcţionînd după acest procedeu [14], precum şi a unor instalaţii industriale mai vechi funcţionînd pe procedeul oxidării ciclohexilaminei la ciclohexanonă [15].

VI. Reducerea acidului benzoic (planşa 6, fig. 6*a* şi 6*b*)

Toluenul (70 Rb/t) este transformat prin oxidare cu un randament de 90% (140°C, 3 at, catalizator Mn, Co) în acid benzoic (460 Rb/t), care prin hidrogenare în solvent (metanol) cu catalizator de paladiu dă acid ciclohexancarbonic, cu randamente de circa 98%. Din acesta din urmă rezultă caprolactama, cu

Planşa 5

PROCEDEUL PRIN OXIDAREA CICLOHEXILAMINEI

Linia principală						
Consumul sau producţia specifică, linia principală	0,91	1,55	1	1,1	1	2
Materiile prime, consumul specific × preţul unitar, Rb	Benzen 0,91×95 Acid sulfuric 1,0×20 Acid azotic 0,7×17,5	Inclus în operaţie	Peroxid de hidrogen 35% 1,9×355	Acid sulfuric 1,29×20 Amoniac 0,75×85		
Costul materiilor prime pe fiecare proces, Rb	119	—	675 *	90		
Costul comparativ estimat al proceselor, Rb	Nitrare + hidrogenare la presiune şi temperatură ridicate + oxidare cu peroxid de hidrogen + transpoziţie = 720					
Subprodusele valorificabile producţia specifică × preţul unitar, Rb	Diciclohexilamină 0,23×1 050					Sulfat de amoniu 2×29
Costul comparativ estimat al caprolactamei, Rb	119 + 675 + 90 + 720 − (240+58) = 1 306					

* În cazul în care peroxidul de hidrogen se fabrică în aceeaşi instalaţie, preţul caprolactamei poate scădea cu 10%.

un randament de 80—90%, prin tratare cu sulfat acid de nitrozil în oleum (care se obţine din acid azotic concentrat în amestec cu oleum, prin care se barbotează bioxid de sulf, sau prin absorbţia N_2O_3 în oleum).

Procedeul se bazează pe faptul că produşii cu structura $C_6H_{11} - COX$ (în care X este un radical organic sau OH) trataţi cu sulfat acid de nitrozil în oleum suferă probabil o nitrozare şi apoi o decarboxilare. Nitrozoderivatul format se izomerizează la oximă, şi prin transpoziţia Beckmann în oleum se transformă în lactamă.

Prin utilizarea cetonelor corespunzătoare formulei menţionate, ca, de exemplu, în cazul ciclohexil-

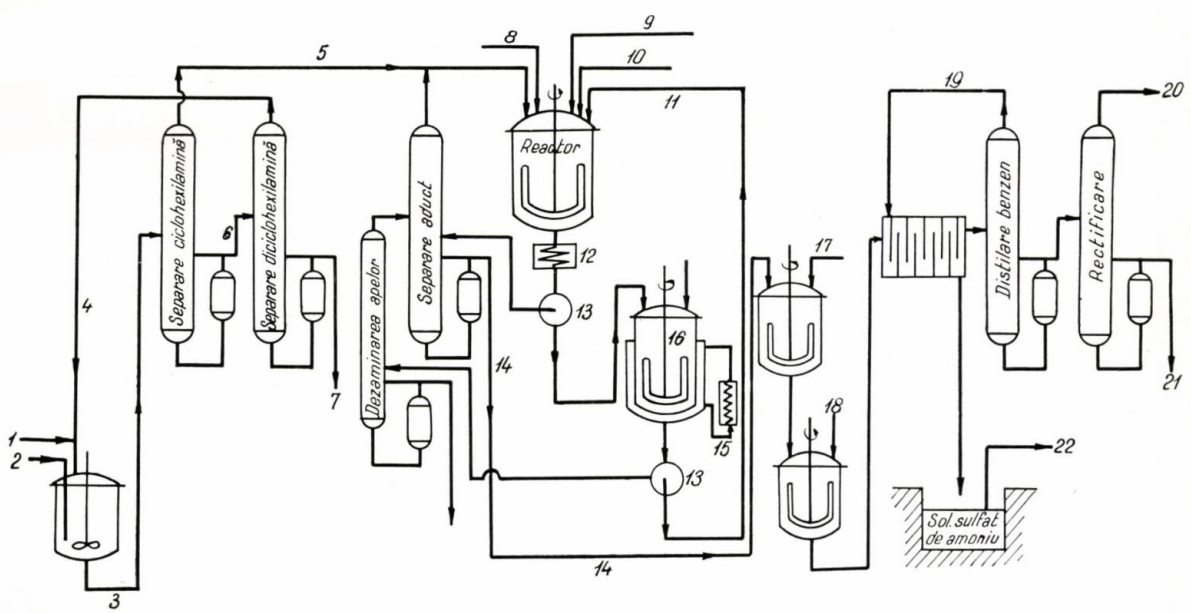


Fig. 5*a*. Procedeul prin oxidarea ciclohexilaminei:

1 — anilină; *2* — hidrogen; *3* — amestec de amine; *4* — anilină recirculată; *5* — ciclohexilamină; *6* — anilină—ciclohexilamină; *7* — diciclohexilamină; *8* — apă oxigenată; *9* — soluţie de silicat de sodiu; *10* — sulfat de magneziu şi acid sulfuric; *11* — recircularea catalizatorului de vanadat de amoniu; *12* — răcitor; *13* — centrifugă; *14* — oximă; *15* — sodă; *16* — cristalizator la — 6°C; *17* — oleum; *18* — soluţie de hidroxid de sodiu; *19* — benzen; *20* — lactamă; *21* —reziduu; *22* — la evaporare şi cristalizare.

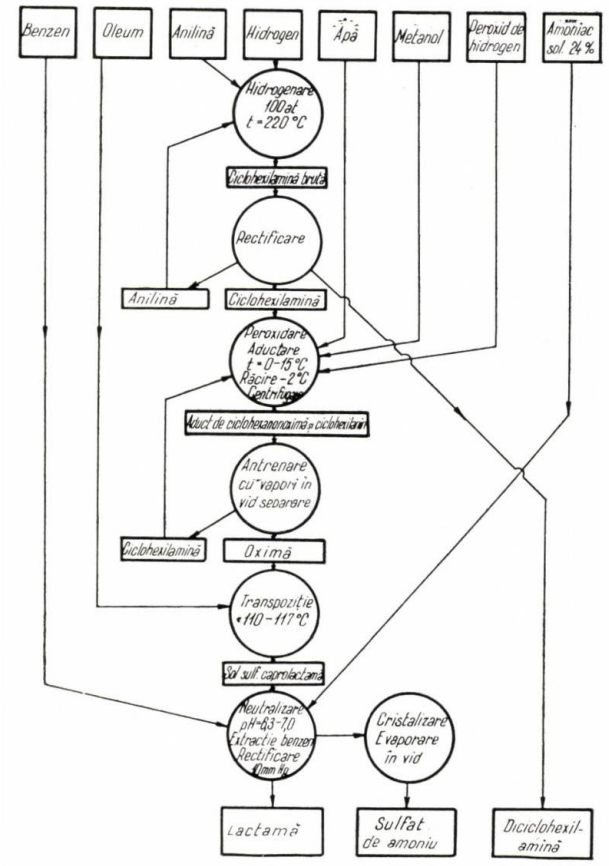


Fig. 5*b*. Procedeul prin oxidarea ciclohexilaminei.

paratolilcetonei, pe lîngă lactamă se poate obține și acid paratoluic, intermediar pentru acidul tereftalic, utilizat mult la fabricarea rășinilor poliesterice [25].

Se remarcă îndeosebi costul redus al materiei prime și complexitatea redusă, chiar în cazul randamentelor relativ mici, ca cele folosite în prezentul calcul.

Oxidarea toluenului la acid benzoic este o operație dificilă, după cum rezultă și din marea diferență de preț între cei doi compuși, deși prin oxidare se obține mai mult acid benzoic decît cantitatea de toluen folosită.

Notă : acest procedeu a fost brevetat de Soc. Snia—Viscosa (Br. fr. 1270950) care și-a adjudecat procesul cheie și transpoziția (precedată de nitrozare și decarboxilare în aceeași operație).

Societatea menționată are un pilot de 200 kg/zi la Varedo și a construit o uzină de 10 000 t/an la Triest [2], care a intrat în producție în anul 1962, urmînd să-și dubleze producția în scurt timp [23].

Acest procedeu a fost cumpărat de mai multe firme, care construiesc noi capacități care să folosească acest procedeu: Courtoulds — Anglia, la Spondon, Mitsubisi Chemical — Japonia, la Yokaisi [2].

Au mai cumpărat de asemenea licența Allied Chemical CO. — S.U.A., și Teykoku Rayon — Japonia [2].

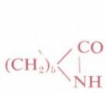
VII. Oxidarea metilciclohexanului (planșa 7)

Toluenul se hidrogenează la metilciclohexan (100°C, presiune atmosferică, Ni) [17, 16], cu randamente aproape cantitative. Metilciclohexanul s-ar supune unei oxidări selective speciale cu aer, în exces de acetaldehidă, utilizîndu-se drept catalizator cobaltul în mediu de acid acetic [24]. Acidul ciclohexancarbonic rezultat se supune unei tratări cu sulfat acid de nitrozil în oleum, similară celei descrise la procedeul *VI*.

Acest procedeu înlătură fabricarea și hidrogenarea acidului benzoic (procedeul VI), pornind de la metilciclohexan obținut printr-o hidrogenare simplă și economică, similară celei a benzenului. Și în acest

Planșa 6

PROCEDEUL PRIN HIDROGENAREA ACIDULUI BENZOIC

Linia principală					
Consumul sau producția specifică	1,12	1,4	1,4	1	4,5
Materiile prime, consumul specific × prețul unitar, Rb	Toluen 1,12 × 70	Inclus în operație	Acid sulfuric 2,28 × 20 Amoniac 1,0 × 85 Acid azotic 0,63 × 77,5 Sulf 0,32 × 21,5		
Costul materiilor prime pe fiecare proces, Rb	78	—	187		
Costul comparativ estimat al proceselor, Rb	Oxidare la 10 at + (hidrogenare la presiune ridicată, catalizatori metale prețioase) + (fabricare sulfat acid de nitrozil) + transpoziție = 700				
Subprodusele valorificabile, producția specifică × prețul unitar, Rb			Sulfat de amoniu 4,5 × 29		
Costul comparativ estimat al caprolactamei, Rb	78 + 187 + 700 — (130) = 835				

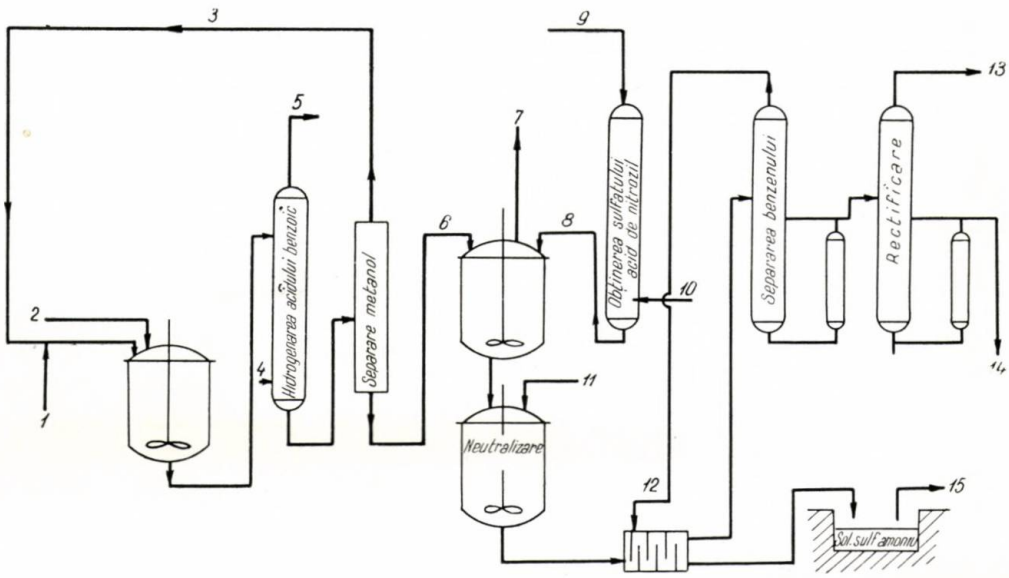
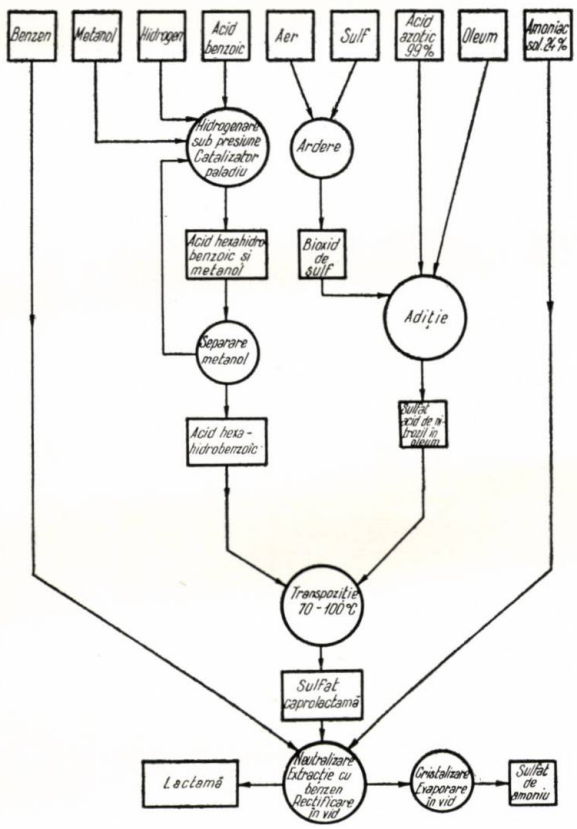


Fig. 6*a*. Procedeul prin hidrogenarea acidului benzoic:

1 — metanol; *2* — acid benzoic; *3* — metanol recirculare; *4* — hidrogen; *5* — gaze de eşapament; *6* — acid hexahidrobenzoic; *7* — bioxid de carbon; *8* — sulfat acid de nitrozil în oleum; *9* — acid azotic în oleum; *10* — bioxid de sulf; *11* — amoniac; *12* — benzen; *13* — lactamă; *14* — reziduu; *15* — spre evaporare şi cristalizare.

Fig. 6*b*. Procedeul prin hidrogenarea acidului benzoic.



caz procedeul este tributar brevetului Snia, deoarece foloseşte etapa-cheie, tratarea cu sulfat de nitrozil şi oleum.

Oxidarea selectivă a metilciclohexanului este dificilă, dar în cazul perfecţionării acesteia procedeul va putea concura oximarea fotochimică, avînd de asemenea un indice de complexitate redus.

Notă: nu avem indicaţii ca acest procedeu, aşa cum a fost descris, să fie utilizat la fabricarea caprolactamei. De asemenea nu există confirmări ulterioare ale lucrării lui D. C. H u l l [24] pe care se bazează calculele noastre.

VIII. Oximarea ciclohexanonei cu nitroalcani (planşa 8, fig. 1*a* şi 1*b*)

Ciclohexanona (625 Rb/t) este introdusă continuu peste un amestec din acid sulfuric, acid gras inferior şi sulfat de hidroxilamină, provenit din reacţia unui nitroalcan primar cu acidul sulfuric concentrat (P r e i b i s c h 1873). În cazul utilizării 1-nitropropanului (415 Rb/t) se obţine cu un randament de peste 90% acid propionic (414 Rb/t), iar ciclohexanona se transformă în oximă, care suferă transpoziţia Beckmann cu un randament final de 90%.

Procedeul se bazează pe trei procese, care decurg împreună: reacţia nitroalcanului primar cu acidul sulfuric, reacţia cetonei cu sulfatul de hidroxilamină şi reacţia de transpoziţie a oximei.

Prin aceasta se realizează o reducere a numărului operaţiilor şi o scădere relativă a investiţiei. Această economie a investiţiilor este relativă, deoarece presupune existenţa unei industrii de nitroalcani. În acelaşi timp obţinerea unui acid propionic de calitate cere o separare pretenţioasă.

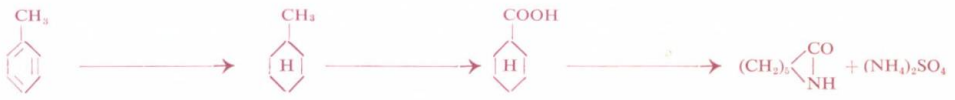
Notă: Comercial Solvent Corporation fabrică caprolactama după acest procedeu la o uzină experimentală la Terra Haute (S.U.A.) [2]. Această firmă este, de altfel, singura care fabrică nitroalcani inferiori în S.U.A.

7. Concluzii

a. Din analiza datelor tehnico-economice comparative prezentate în tabela 2 se constată că, în raport cu procedeul luat ca bază de comparaţie — hidrogenarea fenolului —, cele mai mici preţuri de cost determinate conform ipotezelor de calcul enunţate le prezintă următoarele procedee: oximarea fotochi-

Planșa 7

PROCEDEUL PRIN OXIDAREA METILCICLOHEXANULUI

Linia principală					
Consumul sau producția specifică	1,2	1,2	1,4	1	4,5
Materiile prime, consumul specific × prețul unitar, Rb	Toluen 1,2×70	Inclus în operație	Acid sulfuric 2,28×20 Amoniac 1 ×85 Acid azotic 0,63×77,5 Sulf 0,32×21,5		
Costul materiilor prime pe fiecare proces, Rb	84		187		
Costul comparativ estimat al proceselor Rb	Hidrogenare + oxidare acid peracetic + fabricare sulfat acid de nitrozil + transpoziție = 600				
Subprodusele valorificabile, producția specifică × prețul unitar Rb				Sulfat de amoniu 4,5×29	
Costul comparativ estimat al caprolactamei, Rb	84 + 187 + 600 − (130) = 740				

mică, nitrarea ciclohexanului și oxidarea metilciclohexanului.

Au prețuri de cost apropiate de cel al procedeului de hidrogenare a fenolului, oxidarea ciclohexanului și reducerea acidului benzoic.

Se diferențiază în sens negativ oxidarea ciclohexilaminei.

Pot fi făcute mai economice metoda de hidrogenare a fenolului și oxidarea ciclohexanului prin aplicarea oximării cu nitroalcani (necesitînd însă o instalație producătoare de nitroalcani, ceea ce ar ridica în mod apreciabil investițiile).

b. Materia primă intervine cu ponderea cea mai mică în procesele pornind de la toluen și la oximarea fotochimică.

c. Costul proceselor este cel mai redus la oximarea fotochimică și la oxidarea metilciclohexanului.

d. Procedeele bazate pe valorificarea concomitentă a altor subproduse decît sulfatul de amoniu sînt: oxidarea ciclohexanului (în care se produc

Planșa 8

PROCEDEUL PRIN HIDROGENAREA FENOLULUI ȘI OXIMAREA CU NITROALCANI

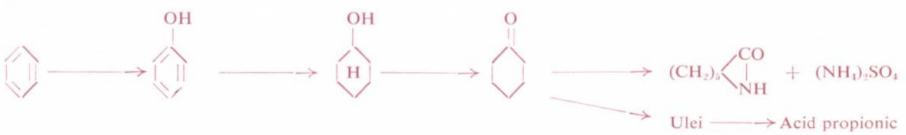
Linia principală						
Consumul sau producția specifică	1	1,07	1,09	1	1	1,5
Materiile prime, consumul specific × prețul unitar, Rb	Benzen 1×95 Acid sulfuric 1,7×20 Hidroxid de sodiu 1,7×57	Inclus în operație	Inclus în operație	1-nitropropan 0,95×315 Acid sulfuric 1,05× 20 Amoniac 0,37× 85		
Costul materiilor prime pe fiecare proces, Rb	226	—	—	352		
Costul comparativ estimat al proceselor, Rb	Sulfonare + topire alcalină + hidrogenare + dehidrogenare + transpoziție cu nitroalcani = 580					
Suprodusele valorificabile, producția specifică × prețul unitar, Rb					Acid propionic 0,75×415 Sulfat de amoniu 1,5×29	
Costul comparativ estimat al caprolactamei, Rb	226 + 352 + 580 − (310+43) = 805					

Tabela 2

COMPARAȚIE ÎNTRE PROCEDEE

Procedeul	Hidrogenarea fenolului	Oxidarea ciclohexanului	Nitrarea ciclohexanului	Fotonitrozarea ciclohexanului	Oxidarea ciclohexilaminei	Hidrogenarea acidului benzoic	Oxidarea metilciclohexanului	Oximarea cu nitroalcani
Costul comparativ estimat al caprolactamei, Rb	866	830	800	768	1 306	835	740	805
Costul total al materiilor prime principale, Rb	426	320	297	260	884	265	271	578
Costul comparativ estimat al proceselor, Rb/t	700	900	750	580	720	700	600*	580
Costul subproduselor valorificabile, Rb	260	390	248	72	298	130	130	353
Sulfat de amoniu produs, t/t	6	6	2	2	2	4,5	4,5	1,5
Numărul de faze de la benzen sau toluen	8	6	4	3	5	4	4	6
Indicele de complexitate	100	100	50	40	70	55	55	100

* Incert.

acizi dicarboxilici), nitrarea ciclohexanului în fază de vapori (nitroalcani inferiori) și oximarea ciclohexanonei cu nitroalcani (acizi grași inferiori).

Cantitatea cea mai mare de sulfat de amoniu, care după cum s-a văzut este mai greu vandabil, este produsă în procedeele în care se face oximarea cu soluție de sulfat de hidroxilamină și la cele pornind de la toluen.

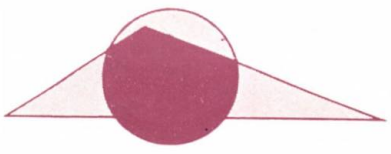
e. Complexitatea instalațiilor este mare la hidrogenarea fenolului, oxidarea ciclohexanului și oxidarea ciclohexilaminei.

Ținînd seamă de constatările menționate, se poate spune că merită să fie luate în considerare, în special, oximarea fotochimică, oxidarea metilciclohexanului și nitrarea ciclohexanului. Aceste procedee pot furniza o caprolactamă ieftină, fără să necesite o complexitate înaltă a instalației și un preț de cost al operațiilor ridicat, fără să producă prea mult sulfat de amoniu.

Cifrele comparative obținute în cadrul acestei lucrări pot servi pentru orientarea cercetărilor în domeniul studiat.

Bibliografie

1. Safranov, S. V. În: Biull. Inn. Kom. Informații nr. 132, 4.XI.61.
2. Mătasă, C., Drimuș, I. și Banciu, A. S. În: Analele romino-sovietice nr. 1, 1961, p. 97.
3. *** În: Nitrogen, nr. 13, sept. 1961, p. 1.
4. *** În: Chem. Age, 19 august, 1961, p. 263.
5. Smeykal, K. În: Chem. Techn. nr. 13, 3 mart. 1961, p. 132.
6. *** În: Oil, Paint Drug Reporter **1**, nr. 6, iunie 1961, p. 19.
7. Drimuș, I., Mătasă, C. și Cristescu, C. Nitrarea ciclohexanului în fază de vapori. Inst. Polit. București, Uzina de fibre sintetice Săvinești, 1961 (lucrare internă).
8. Kurliandski, B. A. În: Ghighiena truda i profesionalnie zabolevaia, nr. 1, 1961, p. 13.
9. *** În: Chem. Ind. nr. 11, noiem. 1954, p. 24; nr. 12, dec. 1960, p. 97; Ind. Eng. Chem. nr. 7, iulie 1959, p. 25 *A*; Oil, Paint and Drug Reporter, **1**, nr. 6, iunie 1961, p. 19.
10. Babkin, B. M. În: Him. volokna, nr. 4, apr. 1961, p. 3.
11. Aparisi, R. R. În: Vestn. Akad. Nauk SSSR, nr. 10, oct. 1960, p. 67.
12. Millich, C. Brev. S.U.A., 2822293, 1958.
13. Ruppert, W. Brev. R.F.G., 1002333, 1957.
14. Kahr, K. În: Angew. Chem. nr. 4, apr. 1960, p. 135.
15. Schirmer, W. În: Chem. Techn. nr. 9, sept. 1959, p. 501.
16. Velea, I., Drimuș, I., Mătasă, C. și Cristescu, C. Hidrogenarea toluenului, Inst. Polit. București (sub tipar).
17. Mătasă, C. Hidrogenarea toluenului, Inst. Polit. București (sub tipar).
18. Novotny, A. Brev. S.U.A. 2569114, 1951.
19. *** În: Chem. Engng. News, 30 mart. 1959, p. 86.
20. *** În: Chem. Engng. News, 22 oct. 1962, p. 32.
21. *** În: Chem. Week, 24 mart. 1962, p. 77.
22. *** În: Chem. Age, 20 oct. 1962, p. 11.
23. Eil Informationen nr. 102/S VI, 1962.
24. Hull, D. C. Brev. S.U.A. 25883888, 1952.
25. Muench, W. În: Chimica Industria, **44**, nr. 6, iunie 1962, p. 637.



SEPARAREA ŞI PURIFICAREA POLIVINILALCOOLULUI DUPĂ OPERAŢIA DE HIDROLIZĂ*

Florica Butaciu şi L. Alexandru

Polivinilalcoolul folosit la obţinerea fibrelor sintetice trebuie să îndeplinească anumite criterii calitative, printre care şi acela că trebuie să aibă o puritate mai mare decît a PVA pentru alte utilizări. De aceea, sinteza PVA pentru fibre este diferenţiată de a PVA întrebuinţat în alte scopuri decît fibrele sintetice.

Notele anterioare (3—9) au cuprins aspecte din domeniul sintezei polivinilalcoolului.

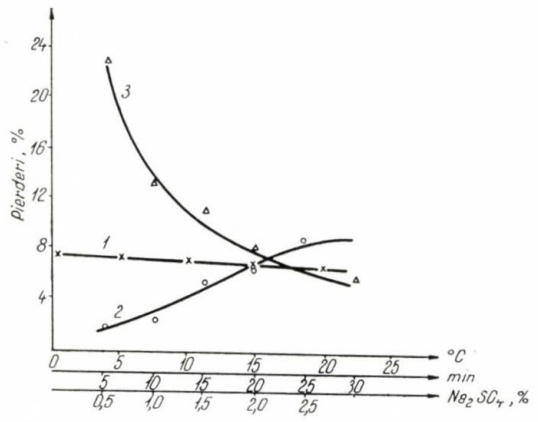


Fig. 1. Spălarea PVA cu soluţii diluate de Na_2SO_4.

Nota de faţă cuprinde unele rezultate şi concluzii obţinute în legătură cu separarea şi spălarea polivinilalcoolului de la hidroliza polivinilacetatului, în vederea preparării soluţiei de filare.

Din operaţia de hidroliză, mai corect alcooliză, a polivinilacetatului, rezultă polivinilalcoolul solid cu o concentraţie de 7—12% într-o soluţie reziduală cu compoziţia: 12—17% AcOMe, 0,5—3,0% AcONa şi restul metanol.

Polivinilalcoolul se separă din acest amestec prin filtrare sau centrifugare, filtratul trece la instalaţia de recuperare a subproduselor, iar polivinilalcoolul — la tratamentele necesare pregătirii pentru filare.

Operaţiile de condiţionare a polimerului urmăresc, între centrifugare şi prepararea soluţiei de filare, îndepărtarea tuturor impurităţilor antrenate din soluţiile reziduale (AcONa, AcOMe etc.). În acest scop s-au propus mai multe sisteme de lucru, şi anume:

— spălarea cu solvenţi organici (metanol, acetonă);

— spălarea cu apă;

— distilarea metanolului cu adăugare concomitentă de apă;

— purificarea soluţiei de PVA cu răşini schimbătoare de ioni.

Experienţele autorilor au urmărit găsirea unui sistem de spălare suficient de economic şi de eficace pentru a fi aplicat pe scară industrială.

Spălarea cu apă este avantajoasă din punct de vedere economic, al securităţii muncii şi din punct de vedere tehnologic, deoarece operaţia de spălare poate fi cuplată cu operaţia de pregătire a soluţiei de filare, solventul fiind tot apa.

În mod curent, pentru probele de laborator s-a folosit spălarea cu metanol, care pentru cantităţi mici de polimer dă rezultate satisfăcătoare.

* Nota 8: din seria: Sinteza PVA pentru fibre sintetice.

După centrifugare, polivinilalcoolul mai conține 40—50% metanol. Primele probe de spălare au fost făcute cu polimer uscat în aer la temperatura camerei.

La început spălarea s-a făcut cu soluții diluate de Na_2SO_4. S-a urmărit stabilirea concentrației Na_2SO_4 în apa de spălare, a temperaturii și duratei de spălare și a raportului polimer: apă prin determinarea conținutului în cenușă și a pierderilor în polimer după spălare.

Rezultatele sînt redate în tabelele 1, 2, 3 și în figura 1. S-a lucrat cn un raport polimer: apă = 1 : 20. Spălarea s-a făcut o singură dată. După spălare, probele s-au filtrat. Polimerul de pe filtru a fost uscat la greutate constantă, iar filtratul evaporat. Pierderile la dizolvare s-au determinat atît prin scăderea greutății polimerului cît și din reziduul de la evaporarea filtratului. Ambele rezultate au coincis. De asemenea, în polimerul spălat s-a determinat conținutul în cenușă.

Tabela 1

VARIAȚIA TEMPERATURII DE SPĂLARE

Temperatură, °C	Pierderi, %	Cenușă, %
0	7,8	5,75
5	7,8	5,50
10	7,5	5,85
15	7,2	5,90
20	6,9	5,65

Durata spălării — 30 min.
Na_2SO_4, % în apa de spălare — 2.

Tabela 2

VARIAȚIA DURATEI DE SPĂLARE

Durată, min	Pierderi, %	Cenușă, %
30	8,5	6,70
25	8,5	6,60
20	7,1	5,80
15	5,9	6,30
10	2,1	5,80
5	1,0	6,40

Temperatura de spălare — 15°C.
Na_2SO_4, % în apă de spălare — 2.

Tabela 3

VARIAȚIA Na_2SO_4, % ÎN APA DE SPĂLARE

Na_2SO_4, %	Pierderi, %	Cenușă, %
0,5	23,0	2,86
1,0	13,0	4,19
1,5	11,0	5,48
2,0	8,1	6,70
3,0	6,0	6,12

Temperatura de spălare — 20°C.
Durata spălării — 30 min.

Din datele tabelelor 1, 2 și 3 se vede că acest sistem de spălare nu poate fi aplicat din cauza procentului mare de cenușă, care crește după spălare. Polimerul inițial a avut un conținut de 2,4% cenușă, iar după spălarea unei probe cu metanol a scăzut la 0,7%.

În probele spălate cu apă cu Na_2SO_4 procentul de cenușă rămîne aproximativ același (5—6%), în afară de cazul cînd cantitatea de sulfat de sodiu este mică (0,5%); în acest caz, însă, pierderile în polimer sînt prea mari (circa 23% la proba 3).

Pierderile în polimer (fig. 1) nu sînt prea mult influențate de temperatura de spălare, cresc cu durata de spălare și scad cu creșterea conținutului în Na_2SO_4.

Date fiind aceste concluzii, s-a renunțat la spălarea cu soluții diluate de Na_2SO_4 și s-a trecut la studiul spălării cu apă.

În acest caz s-a urmărit variația acelorași parametri ca și în cazul precedent. Rezultatele sînt arătate în tabelele 4, 5, 6 și în figurile 2 și 3.

Tabela 4

VARIAȚIA TEMPERATURII DE SPĂLARE

Temperatură, °C	Pierderi, %	Cenușă, %
0	19,0	0,61
5	19,6	0,58
10	21,2	0,59
15	21,8	0,60
20	22,2	0,69

Durata spălării — 30 min.
Raport polimer: apă = 1:20.

Tabela 5

VARIAȚIA DURATEI DE SPĂLARE

Durată, min	Pierderi, %	Cenușă, %
30	22,5	0,55
25	23,0	0,58
20	22,7	0,72
15	22,8	0,80
10	22,5	0,80
5	21,9	1,00

Temperatura de spălare — 20°C.
Raport polimer: apă = 1:20.

Tabela 6

VARIAȚIA RAPORTULUI DE FLOTĂ

Apă: PVA	Pierderi, %	Cenușă, %
6	12,0	2,20
10	17,1	1,64
20	22,4	0,60
30	29,5	0,51
40	34,2	0,42
50	39,5	0,35

Temperatura de spălare — 20°C.
Durata spălării — 30 min.

Polimerul a avut înainte de spălare un conținut în cenușă de 2,8%.

Din datele tabelelor 4, 5 și 6 rezultă următoarele:

— pierderile în polimer nu sînt sensibil influențate de variația temperaturii și a duratei de spălare,

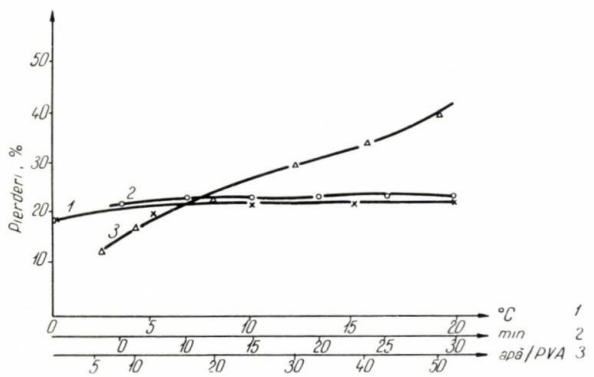


Fig. 2. Variația procentelor de pierderi în polimer la spălarea cu apă.

cresc însă în mod vizibil cu mărirea raportului apă: PVA (curba *3* din figura 2).

— conținutul în cenușă nu variază cu temperatura de spălare, scade cu durata de spălare și cu raportul apă: polimer (fig. 3).

Din cele arătate se trag următoarele concluzii: spălarea cu apă a polimerului la o temperatură de 20°C și la o durată de spălare de 30 min, cu un raport apă: PVA = 20:1, poate fi luată în considerare, însă sub rezerva micșorării pierderilor prin dizolvare în apă, deoarece acestea sînt prea mari (circa 20%) pentru ca procedeul să poată fi aplicat industrial.

Pentru micșorarea pierderilor prin spălare cu apă s-a făcut o altă serie de probe, în care polimerul a fost tratat termic înainte de spălare.

Polimerul a fost încălzit în fiole deschise în termostat la temperaturi între 50 și 120°C. Durata încălzirii a fost de 15 și 30 min.

Polimerul astfel tratat a fost spălat cu apă în modul stabilit în cazurile precedente, urmărindu-se aici efectul temperaturii și duratei termotratării. Rezultatele sînt arătate în tabelele 7 și 8 și în figura 4. Spălările s-au făcut cu apă la 20°C, durata 30 min, raportul apă: PVA = 20:1.

Conținutul în cenușă al polimerului înainte de spălare a fost de 2,70%.

Din datele prezentate în tabele rezultă că:

— pierderile prin dizolvare (curbele *1* și *2*, fig. 4) scad pe măsură ce crește temperatura de termotratare. Aceste pierderi sînt mai mici cînd durata termotratării este mai mare: curba *1* reprezintă pierderile la o durată de 30 min, iar curba *2* la o durată de 15 min;

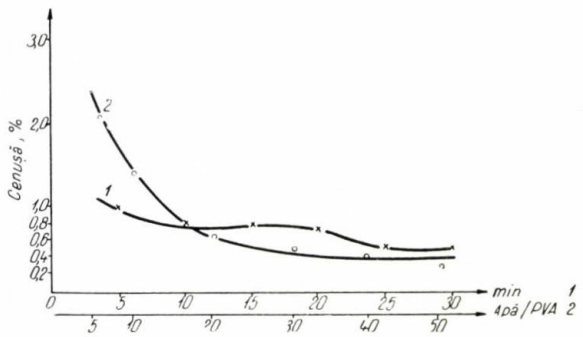


Fig. 3. Variația procentelor de cenușă în polimer la spălarea cu apă.

— conținutul în cenușă scade, de asemenea, cu creșterea temperaturii de termotratare. Se vede că există o limită a conținutului în cenușă, după care nu mai scade; această limită este de 90°C pentru durata de 30 min (curba *3)* și de 100°C pentru durata de 15 min (curba 4).

Tabela 7

VARIAȚIA TEMPERATURII DE TRATARE TERMICĂ A PVA ÎNAINTE DE SPĂLAREA CU APĂ, DURATA ÎNCĂLZIRII FIIND 30 MIN

Temperatura termotratării, °C	Pierderi, %	Cenușă, %
50	17,5	0,60
60	17,0	0,52
70	16,7	0,43
80	16,2	0,35
90	15,0	0,28
100	13,5	0,28
110	12,1	0,25
120	11,7	0,26

Tabela 8

VARIAȚIA TEMPERATURII DE TRATARE TERMICĂ A PVA ÎNAINTE DE SPĂLAREA CU APĂ, DURATA ÎNCĂLZIRII FIIND 15 MIN

Temperatura termotratării, °C	Pierderi, %	Cenușă, %
50	21,5	0,63
60	20,0	0,58
70	19,7	0,55
80	19,1	0,47
90	17,5	0,41
100	16,9	0,32
110	16,0	0,31
120	15,7	0,29

Deci, prin tratarea termică a materialului înainte de spălare se obține o scădere a procentului de pierderi prin dizolvare de la 20 la 10%.

Cele arătate, precum și rezultatele probelor făcute cu soluțiile de filare în vederea micșorării gradului de gonflare în apă rece au dus la concluzia că pentru a micșora la minimum pierderile prin dizolvare în apă, polimerul trebuie să fie supus, înainte de spălare, atît unei tratări termice cît și unei tratări chimice [1, 2]. Pentru aceasta polimerul după tratarea termică a suferit o preacetalizare superficială într-o soluție apoasă de Na_2SO_4, H_2SO_4 și CH_2O.

Grupele acetal introduse în polimer au fost între 1 și 6%. Acest polimer se comportă foarte bine

la tratarea cu apă; este aproape insolubil în apă rece. Pierderile prin spălare la un asemenea polimer au fost de 1—5%. De asemenea au scăzut mult gradele de gonflare, ele variind astfel:

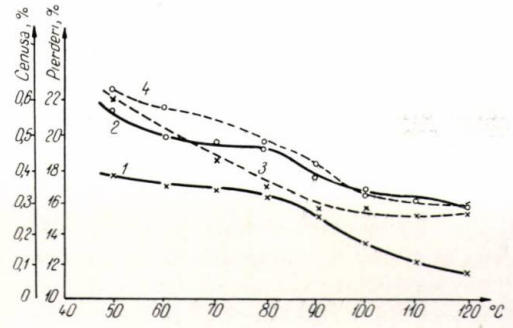


Fig. 4. Variaţia procentelor de cenuşă şi de pierderi la spălarea polimerului termotratat.

— un polimer netratat are un grad de gonflare de circa 1 000;

— un polimer termotratat are un grad de gonflare de circa 500;

— un polimer tratat termic şi chimic are un grad de gonflare de circa 100—200.

Aceste lucrări sînt în curs.

Determinările de grade de polimerizare au arătat că acestea nu variază sensibil prin operaţiile de tratare şi spălare.

Bibliografie

1. *** Mitsubishi Rayon Co, Brev. italian 584388, 1960.
2. *** Mitsubishi Rayon Co, Brev. jap. 8563, 1960.
3. Alexandru, L. şi Opriş, M. În: Vîsokomol. Soed. nr. 2, febr. 1961, p. 306—309.
4. Alexandru, L. şi Opriş, M. În: Rev. Chim. **12**, nr. 5, mai 1961, p. 287—289.
5. Alexandru, L., Butaciu, F. şi Balint, I. În: Rev. Chim. **12**, nr. 6, iun. 1961, p. 329—331.
6. Alexandru, L., Butaciu, F. şi Balint, I. În: J. Prak. Chem. nr. 3—4, mart.—april. 1962, p. 125—131.
7. Alexandru, L., Opriş, M. şi Ciocănel, A. În: Vîsokomol. Soed. nr. 4, april.—mai 1962, p. 613—615.
8. Alexandru, L. şi Butaciu, F. În: Rev. Chim. **13**, nr. 2, febr. 1962, p. 80—83.
9. Alexandru, L. şi Opriş, M. În: Rev. Chim. **13**, nr. 5, mai 1962, p. 279—281.

Prelucrarea KCl iradiate în reactor în vederea obţinerii unor combinaţii de mare activitate specifică cu ^{35}S

P. Bebeşel, C. Chiotan şi C. Renţea

^{35}S este singurul izotop radioactiv al sulfului, ale cărui caracteristici nucleare şi uşurinţă de obţinere determină utilizarea lui ca trasor. Este un emiţător β pur, de enegie 0,167 MeV şi cu o perioadă de înjumătăţire de 87,1 zile.

Calea cea mai simplă de obţinere a ^{35}S este reacţia nucleară $^{35}Cl(n,p)^{35}S$; se mai poate obţine de asemenea din reacţia nucleară $^{34}S(n,p)^{35}S$, dar procentul mic de izotop stabil ^{34}S în sulful natural, precum şi secţiunea de activare foarte mică a ^{34}S duc la o activitate specifică foarte mică. Pe această cale el se obţine ca un subprodus, la prepararea ^{32}P, prin reacţia (n,p) din sulf iradiat $^{32}S(n,p)^{32}P$.

Combinaţiile clorurate care se pretează cel mai bine în scopul obţinerii ^{35}S de mare activitate specifică sînt clorurile, şi anume: clorurile alcaline. Dintre ele clorura de potasiu este cea mai indicată, nefiind higroscopică şi datorită uşurinţei de dezactivare a ^{42}K format.

Reacţiile nucleare care au loc la iradierea KCl în reactor, în afară de reacţia nucleară care ia parte la formarea ^{35}S, sînt: $^{35}Cl(n,p)^{36}Cl$, $^{35}Cl(n,\alpha)^{32}P$, $^{37}Cl(n,p)^{38}Cl$ şi $^{41}K(n,p)^{42}K$.

Formarea radioizotopului ^{38}Cl nu deranjează, deoarece ^{38}Cl are o perioadă scurtă de înjumătăţire de 38 min şi dispare după cîteva ore de la sfîrşitul iradierii.

Radioizotopul ^{36}Cl, cu perioada de înjumătăţire de $3{,}1.10^5$ ani, se formează în cantităţi mici, fiind considerat ca un subprodus; atunci cînd este necesar, el poate fi recuperat prin precipitare sub formă de AgCl.

Reacţia nucleară de formare a ^{32}P are loc cu neutroni rapizi, fiind o reacţie cu prag. ^{32}P care se formează la iradierea KCl în proporţie de $\sim 1\%$ deranjează oarecum, şi atunci cînd se cere o puritate radiochimică mare a ^{35}S el trebuie înlăturat.

Radioizotopul ^{42}K dispare prin dezintegrare, dacă ţinta este lăsată să stea o săptămînă după iradiere.

Izolarea ^{35}S din clorura de potasiu iradiată

În reacţia (n,p) de formare a ^{35}S, atomii de ^{35}S în ţinta iradiată apar în stare oxidată, încît la simpla dizolvare a clorurii de potasiu în apă ei trec în forma H_2SO_3 sau H_2SO_4.

Se pune deci problema separării cantităților infime de ^{35}S de grosul clorurii de potasiu ce conține ^{36}Cl, precum și de urmele de ^{32}P, aflat și el în formă de H_3PO_4.

În această direcție au fost puse la punct mai multe procedee de prelucrare a clorurii de potasiu iradiate, în vederea separării ^{35}S [1].

În general se urmărește separarea ^{35}S fie ca H_2SO_4, fie ca $BaSO_4$, acestea fiind substanțe de plecare în sinteza celorlalte combinații marcate cu ^{35}S, anorganice și organice.

Metodele de separare a ^{35}S, indicate în literatura de specialitate, care folosesc coloane de rășini schimbătoare de ioni, sînt în general greoaie, necesită coloane mari de rășini și o purificare ulterioară datorită degradării rășinii sub influența radiațiilor.

Folosirea aluminei pentru absorbția ^{35}S, indicată în literatura de specialitate [2], este mult mai avantajoasă. În această direcție, în urma unor verificări de laborator, autorii prezentului articol au prelucrat cantități mari de KCl (150—200 g) cu o activitate corespunzătoare în ^{35}S de 5—10 Curie.

Principiul separării ^{35}S pe alumină

Separarea ^{35}S de marea cantitate de KCl se face trecînd soluția de KCl peste o coloană de alumină Broockman acidă, cînd ^{35}S și urmele de ^{32}P (~1%) sînt reținute cantitativ pe coloană, clorura de potasiu și alte impurități eventuale nefiind reținute. Eluția ulterioară a ^{35}S adsorbit pe coloană se face spălînd coloana cu NH_4OH; ^{35}S se desoarbe în proporție de ~90%, iar ^{32}P în proporție de 2—3%. În final soluția se trece peste o coloană de cationit — amberlit IR-120 — și se obține astfel H_2SO_4 cu ^{35}S de mare activitate specifică.

Partea experimentală

Activarea coloanei de alumină

Activarea aluminei Broockman, de granulație 100—200 mesh, se face prin trecerea pe coloană a 50 ml HCl 1:20, cu o viteză de picurare de 10—12 picături/min, după care se spală cu 100 ml apă distilată. După această operație coloana poate fi folosită pentru separarea ^{35}S.

Capacitatea adsorbantă a aluminei este de 0,17 mili-moli H_2SO_4/g de alumină. Autorii au folosit pentru prelucrarea a 120 g KCl iradiată cu o activitate de 7 Curie ^{35}S o coloană ce conținea 1 g alumină.

Pregătirea amestecului de reacție

Ținta de clorură de potasiu iradiată, de 120 g KCl, cu o activitate de 7 Curie ^{35}S, după ce a fost lăsată timpul necesar pentru dezactivarea ^{42}K, a fost dizolvată în 500 ml de apă, în așa fel încît s-a realizat o concentrație 3 *M*. După dizolvarea printr-o ușoară încălzire, se adaugă HCl, pînă la $pH = 1$; acest lucru este necesar pentru menținerea ^{35}S sub formă de bisulfat, formă sub care este reținut pe alumină.

Soluția astfel pregătită a fost introdusă într-o pîlnie de separare și trecută peste coloana de alumină cu o viteză de picurare de 12 picături/min. Pentru înlăturarea urmelor de KCl din coloană s-a spălat coloana cu 500 ml apă distilată.

Eluția ^{35}S adsorbit pe coloană

^{35}S adsorbit pe coloană s-a eluat cu 4 ml NH_4OH, 1*M*, cu o viteză de picurare de 10 picături/min, după care s-a spălat coloana cu 10 ml apă distilată, colectîndu-se totul într-un același pahar Berzelius. ^{35}S se află deci în pahar sub formă de $(NH_4)_2SO_4$.

Obținerea soluției de H_2SO_4

Soluția amoniacală obținută în modul arătat, care conține ^{35}S sub formă de $(NH_4)_2SO_4$, a fost acidulată cu HCl pînă la $pH = 1$, după care a fost trecută peste o coloană de cationit — amberlit IR-120 — sub formă de H, pentru reținerea ionului NH_4 și a altor eventuale impurități cationice din alumină: viteza de picurare a fost de 10—12 picături/min, lungimea coloanei de 10 cm, iar diametrul de 1 cm. După aceea coloana a fost spălată cu 15 ml apă distilată, colectîndu-se totul în același pahar. Soluția obținută astfel conține ^{35}S sub formă de H_2SO_4. Randamentul în ^{35}S este de 85—90% și ca impuritate radiochimică, ^{32}P, este în urme sub $0{,}1\,^0/_{00}$.

Prin această metodă autorii au obținut o activitate specifică de 40—50 mCurie/ml și menționăm că se pot obține activități și mai mari, dacă se concentrează mai mult soluția finală.

^{35}S obținut este fără purtător și se poate adsorbi ușor în pereții sticlei vasului de păstrare. Pentru prevenirea adsorbției, precum și pentru transformarea $H_2{}^{32}SO_4$ în sulfați marcați cu ^{32}S, se recomandă adăugarea unei mici cantități de H_2SO_4 ca purtător.

Pornind de la acidul sulfuric ^{35}S se pot obține, prin neutralizare cu hidroxizi, diferiți sulfați marcați cu ^{35}S, de activitate specifică dorită.

Plecînd de la $(NH_4)_2SO_4$ — ^{35}S se poate obține persulfat de amoniu marcat cu ^{35}S, $(NH_4)_2{}^{35}S_2O_8$), prin oxidare anodică după metoda clasică [3].

Bibliografie

1. *** Actes de la Conférence internationale de Genève, août 1955, **14**, p. 88.
2. Veljkovik, S. R. și Milenkovik, S. Actes de la Conférence internationale de Genève, août 1958, **15**, p. 467.
3. Brauer, G. În: Handbuch de präparativen anorganischen Chemie, Band I, Ed. F. Enke, 1960, p. 354.

Pelicule de protecție cu acțiune curativă împotriva derivaților petrolieri și solvenților organici *

N. N. Dumitrescu

Contactul permanent al pielii muncitorilor cu derivații petrolieri și solvenții organici poate provoca dermite de contact și dermatoze profesionale.

Pentru prevenirea și vindecarea acestor boli profesionale la locul de muncă, colectivul laboratorului de mijloace fizico-chimice de protecție a realizat pelicule de protecție cu acțiune curativă, care sînt insolubile în solvenți organici, produse petroliere și soluții apoase saturate de săruri alcaline. Aceste pelicule pe bază de alcool polivinilic sînt solubile însă în apă.

Prin evaporarea naturală sau forțată într-un curent de aer cald (40°C) a soluției vîscoase și omogene aplicată în strat subțire și uniform pe pielea în prealabil bine curățată și uscată, se formează o peliculă de protecție transparentă, moale și elastică, aderentă și suficient de rezistentă.

Păstrate la temperaturi coborîte sau la temperatura camerei timp de peste un an, soluțiile se transformă în gel. Această transformare este reversibilă; prin încălzire pe baia de apă și agitare, gelurile trec din nou în soluții. Peliculele formate din soluțiile gelificate își pierd aderența, iar timpul de uscare se mărește. De aceea se recomandă utilizarea soluțiilor negelificate, atît ca protecție cît și ca tratament.

Pentru ca soluțiile să poată fi aplicate și pe leziuni mai sensibile, s-au realizat și au fost experimentate încă trei tipuri de soluții avînd *p*H-ul cuprins între 4 și 6. Soluția ARACET OL-10 tip 7, care se fabrică la Uzinele chimice-Rîșnov, are o acțiune sterilizantă asupra *stafilococului aureus* pînă la diluția 1/8. Soluțiile tip 5, 3 și 1 (ultima avînd și ea proprietăți sterilizante și *p*H-ul cel mai apropiat de 6) au fost folosite în tratamentul preventiv și curativ al dermatozelor profesionale, cu bune rezultate, în ordinea 1, 3, 5 și 7, ultimul tip de soluție formînd pelicula cea mai elastică, folosită mai ales în scop preventiv.

O proprietate a acestor pelicule în tratamentul unora dintre leziunile pielii îl constituie faptul că după înglobarea impurităților aflate pe piele în peliculă, aceasta se desprinde o dată cu impuritățile, făcînd necesară aplicarea imediată a unei noi soluții cu proprietăți sterilizante. Aplicarea soluției ARACET OL-10 tip 7, în special, și a soluției tip 5 conferă pielii o rezistență mărită față de acțiunea nocivă a derivaților petrolieri, solvenților organici, detergenților și substanțelor alcaline. S-a observat că menținerea peliculei pe piele numai noaptea a dus de asemenea la vindecarea acneei oleice, care nu a mai recidivat în aceleași condiții de lucru în care a fost contractată. De remarcat în acest caz că în timpul lucrului pelicula nu a mai fost aplicată.

Acțiune protectoare

Peliculele realizate pot rezista acțiunii derivaților petrolieri, solvenților organici, soluțiilor concentrate de amoniac, gudroanelor, prafului, aerosolilor nocivi alcalini și în general substanțelor iritante.

Acțiune neutralizantă a efectului nociv

Aplicarea soluțiilor de protecție tip 5, și în special tip 7, înainte și după lucru mărește rezistența pielii față de substanțele alcaline care produc macerații și fisuri, care constituie locurile de atac preferate ale microorganismelor. Neutralizarea efectului nociv se obține prin aciditatea, astringența și acțiunea sterilizantă a soluțiilor, precum și prin acțiunea protectoare a peliculelor.

Acțiune antisudorifică și dezodorizantă

Soluțiile tip 5 și ARACET OL-10 tip 7, în special, produc o reducere a transpirației, dispariția mirosurilor neplăcute ale pielii, iar pielea macerată capătă aspectul normal. Prin repetarea tratamentului se obțin efecte pe durată mai mare. Efectele soluției se anulează, și transpirația revine în scurt timp prin băi de abur sau băi fierbinți în regiunile tratate.

Acțiune curativă

În cursul experimentărilor care au durat peste trei ani, prin aplicarea soluțiilor tip 1, 3, 5 și ARACET OL-10 tip 7 s-au ameliorat și vindecat o serie de leziuni ale pielii, ca, de exemplu:

— leziuni de proveniență mecanică (jupuiri, tăieturi etc.);

— arsuri și opăriri de gradul I și II;

— arsuri datorite expunerii la razele solare;

— iritații profesionale și prurit (mîncărimi);

— acnee clorică, acnee oleică, acnee juvenilă (coșuri);

— eczeme provocate de derivați petrolieri (motorină) și solvenți organici (esteri);

— eczeme profesionale diferite, care nu au cauze organice interne (ficat, stomac etc.);

— micoze (ciuperci).

Tratamentul se începe în cazul leziunilor mai grave cu tipul de soluție care nu dă nici un fel de senzație subiectivă sau iritații și se continuă după ameliorare cu tipul imediat superior. În general aplicarea soluției tip 5 și ARACET OL-10 tip 7 rezolvă favorabil leziunile. După vindecare se continuă tratamentul cu soluția ARACET OL-10 tip 7 preventiv încă cel puțin 30 de zile, în cazul eczemelor profesionale.

Peliculele de protecție nu trebuie aplicate pe leziuni care sînt infectate; de aceea în cazul arsurilor sau al rănilor bine spălate și dezinfectate se recomandă aplicarea imediată a soluției tip 1, 3, 5 sau ARACET OL-10 tip 7, ultima soluție fiind folosită în cazul arsurilor mai puțin grave. Aceste experimentări s-au făcut pe suprafețe mici de piele opărită sau arsă (braț, antebraț, mîini), realizîndu-se vindecarea în cîteva zile, fără formarea flictenelor. Aceste pelicule de protecție au și proprietatea de a grăbi vindecarea leziunilor.

Punctele negre (impurități de pulberi minerale, uleiuri, motorină, microorganisme etc.) aflate la rădăcina firelor de păr sau în porii pielii, caracteristice muncitorilor care lucrează cu derivați petrolieri, se pot îndepărta prin frecarea lor ușoară cu o perie de unghii dezinfectată și înmuiată în soluție ARACET OL-10 tip 7. După o bună limpezire cu apă și uscare, se aplică soluția ARACET OL-10 tip 7 în două straturi (al doilea strat se dă după uscarea primului strat), pentru acoperirea micilor leziuni rămase libere. Frecarea ușoară cu peria se face la 2—4 zile după vindecarea micilor leziuni, iar aplicarea peliculei se face zilnic, pentru grăbirea vindecării și împiedicarea infecțiilor ulterioare. Aplicarea peliculelor tip 1 sau 3, mai puțin elastice și mai rezistente decît cele de tip 5 sau 7, poate continua acțiunea de îndepărtare a punctelor negre aflate în pori, prin lipirea lor de peliculă și îndepărtarea o dată cu aceasta prin jupuire.

Prin realizarea acestor noi pelicule de protecție cu acțiune curativă se aduce o importantă contribuție la îmbunătățirea condițiilor de lucru și la reducerea dermatozelor profesionale.

Institutul de igienă și protecția muncii

* Brevet R.P.R. nr. 41946/1962.

Determinarea rapidă a azotului mono- şi diamoniacal în fosfaţii de amoniu

Marinela Man şi Laurenţia Cristescu

Economicitatea folosirii îngrăşămintelor complexe concentrate, precum şi proprietăţile fizico-chimice bune ale îngrăşămintelor binare N-P sub formă de fosfat monoamoniacal şi fosfat diamoniacal au dat un impuls nou fabricării acestor îngrăşăminte.

În prezent, fabricarea fosfaţilor de amoniu creşte rapid, şi aceasta datorită unor avantaje importante pe care le prezintă aceste produse. Concentraţia în substanţe nutritive peste 68%, atingînd chiar 74%, solubilitatea mare în apă, proprietăţile fizice bune care le fac uşor de aplicat, precum şi preţurile scăzute la transport, ambalare şi manipulare — pe tona de substanţă activă — fac ca fosfaţii de amoniu să concureze în anumite domenii cu îngrăşămintele obişnuite, chiar cînd preţul de cost loco-fabrică al acestora din urmă este mai mic.

Luînd în consideraţie concentraţia maximă în substanţe nutritive, precum şi raportul $N:P_2O_5$, fosfatul diamoniacal este cel mai indicat pentru a fi folosit ca îngrăşămînt. Avînd în vedere însă că, pe măsură ce creşte raportul molar $NH_3:H_3PO_4$ de la 1 la 2, tensiunea de vapori a amoniacului deasupra soluţiei amonizate creşte, mărindu-se astfel pierderile de amoniac, s-a căutat să se stabilească precis care sînt condiţiile optime de obţinere în mod economic a unui produs care să conţină fosfat diamoniacal în proporţii cît mai mari.

În urma cercetărilor făcute, verificate şi de practica industrială, s-a ajuns la concluzia că produsul care conţine 80% fosfat diamoniacal şi 20% fosfat monoamoniacal îndeplineşte toate condiţiile cerute unui îngrăşămînt de calitate superioară.

De aici apare necesitatea de a se stabili raportul dintre azotul di- şi monoamoniacal din pulpa rezultată la amonizarea acidului fosforic obţinut prin atac cu acid sulfuric.

Metoda pusă la punct permite dozarea rapidă a azotului mono- şi diamoniacal, precum şi a P_2O_5 legat de acesta, ceea ce permite aplicarea ei la controlul fabricaţiei îngrăşămintelor care conţin fosfaţi de amoniu.

Principiul metodei

Determinarea azotului amoniacal din fosfaţii de amoniu, aplicînd metoda clasică prin distilare, nu dă o indicaţie asupra modului cum a fost condusă amonizarea, respectiv asupra proporţiei dintre azotul di- şi monoamoniacal.

Determinarea prin titrarea azotului diamoniacal la azot monoamoniacal cu o soluţie de acid cu titru cunoscut şi apoi titrarea fosfatului monoamoniacal total (cel iniţial şi cel provenit prin titrarea diamoniului) cu o soluţie de NaOH, cu formare de fosfat de sodiu şi amoniu, nu este recomandabilă, deoarece punctul final al titrării este greu de observat, datorită tamponării soluţiei cu produsul rezultat la titrare.

Metoda stabilită se bazează pe titrarea fosfatului diamoniacal la fosfat monoamoniacal cu un acid de titru cunoscut; conform ecuaţiei (1), cantitatea totală de fosfat monoamoniacal este trecută în fosfat monosodic prin fierbere cu hidroxid de sodiu în exces, după care urmează retitrarea excesului de NaOH, după reacţiile:

$$2(NH_4)_2HPO_4 + H_2SO_4 \rightarrow 2NH_4H_2PO_4 + (NH_4)_2SO_4 \uparrow \quad (1)$$

$$2NH_4H_2PO_4 + (NH_4)_2SO_4 + 4NaOH \rightarrow 2NaH_2PO_4 + 4NH_3 + Na_2SO_4 + 4H_2O \quad (2)$$

Reactivii necesari

— H_2SO_4 $n/10$.
— NaOH $n/10$.
— Indicator mixt preparat prin amestecarea a două părţi roşu de metil şi a cinci părţi verde de brom-crezol, fiecare în concentraţie de 0,1% (ambii indicatori sînt solubili în apă).

Modul de lucru

Se cîntăresc circa 5 g din produsul de analizat — respectiv pulpă rezultată la amonizarea acidului fosforic — şi se aduc la balon cotat de 500 ml cu apă distilată. După omogenizare şi filtrare se pipetează 10 ml soluţie într-un pahar de laborator de 300 ml. Se adaugă trei picături indicator mixt şi circa 50 ml apă distilată şi se titrează cu o soluţie de H_2SO_4 $n/10$ pînă la culoare roşie (A ml). Se adaugă apoi cu o biuretă 50 ml NaOH $n/10$ şi se fierbe pînă cînd nu mai miroase a amoniac (circa 1 h) şi volumul se reduce la circa 20 ml. Se răceşte la temperatura camerei, după care excesul de NaOH se titrează cu H_2SO_4 $n/10$ pînă la aceeaşi culoare roşie (B ml).

Cantitatea de NaOH consumată la titrarea a doua (50 B) este echivalentă cu cantitatea de azot totală conform ecuaţiei (2). Cantitatea de NaOH care reacţionează cu sulfatul de amoniu format conform ecuaţiei (1) este echivalentă cu H_2SO_4 $n/10$ consumat în titrarea A:

$$\%N_{total} = \frac{(50f - Bf_1) \times 0{,}0014 \times 50}{G} \times 100,$$

în care:

f este factorul soluţiei de NaOH $n/10$;
f_1 — factorul soluţiei de H_2SO_4 $n/10$;
B — ml H_2SO_4 consumaţi la titrarea a doua;
G — grame substanţă luată în lucru.

1 ml H_2SO_4 $n/10$ corespunde la 0,0014 g N.

$$\%N_{diam} = \frac{Af_1 \times 0{,}0014 \times 50}{G} \times 100,$$

în care:

A reprezintă ml H_2SO_4 consumaţi la prima titrare;
f_1 — factorul soluţiei de H_2SO_4 $n/10$;
G — grame substanţă luată în lucru.

$$\%P_2O_5 = \frac{[50f - (A+B)f_1 \times 0{,}0071 \times 50}{G} \times 100.$$

În tabela 1 sînt redate rezultatele obţinute aplicînd metoda descrisă unor soluţii de fosfat mono- şi diamoniacal de compoziţie cunoscută, preparate prin dizolvarea cristalelor respective.

Aplicînd metoda pusă la punct privind dozarea azotului total, precum şi cea clasică, prin distilarea pulpei rezultate la amonizarea acidului fosforic obţinut prin atac umed, s-au obţinut rezultatele menţionate în tabela 2.

După cum se vede din tabela 2, rezultatele obținute sînt foarte apropiate, practic aceleași, diferențele încadrîndu-se în limita erorilor admise metodei de analiză volumetrică.

Tabela 1

Nr. încercării	Analiza, %			
	introdus		găsit	
	N_{tot}	N_{diam}	N_{tot}	N_{diam}
1	3,62	2,40	3,61	2,41
2	5,16	2,80	5,18	2,80
3	7,34	5,14	7,30	5,13
4	8,61	7,20	8,56	7,22
5	10,15	8,32	10,18	8,41
6	11,52	8,71	11,46	8,67
7	12,30	9,75	12,39	9,78
8	12,56	7,81	12,65	7,82

Concluzii

Metoda pusă la punct privind determinarea azotului total și diamoniacal din îngrășămintele care conțin fosfați de amoniu, plecînd de la acidul fosforic obținut prin atacul umed al rocii fosfatice din R.D. Vietnam, este rapidă și exactă. Durata unei analize este de circa 15 min, ceea ce o face aplicabilă în controlul fabricației, atît la determinarea azotului diamoniacal cît și a azotului total și a P_2O_5 legat de acesta. Astfel, pe lîngă raportul dintre azotul diamoniacal și cel monoamoniacal, se poate determina rapid și raportul molar $NH_3:H_3PO_4$, fapt foarte important în fabricația îngrășămintelor lichide, luînd în considerație condițiile de solubilitate maximă.

Tabela 2

Nr. încercării	N prin distilare, %	N prin titrare, %
1	8,74	8,73
2	10,10	10,13
3	8,98	8,97
4	10,37	10,35
5	10,41	10,46
6	10,74	10,80
7	10,63	10,56
8	11,01	10,97
9	11,80	11,88
10	12,64	12,60

Bibliografie

1. Langguth, R. P., Payne, J. H. Jr. și Aravan, P. G. În: J. Agr. and Food Chem. **3**, nr. 8, aug. 1955, p. 656–662.
2. Bernhart, N. D. și Bryant, S. R. În: J. Agr. and Food Chem. **4**, nr. 9, sept. 1956, p. 688–689.
3. Man, M., Cristescu, L., Popescu, A. și Neciu, A. În: Rev. Chim. **14**, nr. 7, iul. 1963, p. 375–380.
4. Young, D. R., Hicks, C. G., Davis, H. C. În: J. Agr. and Food Chem. **10**, nr. 4, iul.–aug. 1962, p. 442–446.
5. Gestinger, G. J., Honston, C. E. și Achim, P. F. În: J. Agr. and Food Chem. **5**, nr. 5, mai 1957, p. 433–436.

SCURTE COMUNICARI

A. T. Balaban: **Prepararea fluorurii de bor**

Fluorura de bor își găsește o largă aplicație în chimia organică, drept catalizator al reacțiilor de tip Friedel-Crafts[1]. Fiind cea mai ușor accesibilă și cea mai stabilă combinație gazoasă a borului (nu reacționează cu oxigenul ca trialchilboranii, nici nu polimerizează ca diboranul), ea este folosită de asemenea în procesele de îmbogățire în izotopul ^{10}B, care are o mare secțiune de captură pentru neutroni, și în aplicații nucleare, ca gaz de umplere pentru camere de ionizare și contoare pentru neutroni.

Dintre metodele de preparare cunoscute, cele mai comode sînt cele care folosesc acizi, și anume cele bazate pe reacția dintre o soluție de trioxid de bor în acid sulfuric, și fluorura de calciu sau fluoboratul de potasiu. Cum deshidratarea acidului boric la trioxid de bor este o operație greoaie, care se efectuează cel mai bine în vid, în pat fluidizat[2] (altfel rezultă o sticlă dură, greu de măcinat și de dizolvat în acidul sulfuric), în nota de față se propune o variantă care elimină necesitatea deshidratării acidului boric. Această variantă constă în obținerea soluției de trioxid de bor în acid sulfuric plecînd de la acid boric și oleum.

Calculul concentrației oleumului. În metodele folosind anhidridă borică se utilizează soluții de 100 g B_2O_3 ($M=70$) în circa 0,7 l (1,29 kg) acid sulfuric 96%. Pentru a obține aceeași soluție plecînd de la 100 $(2\times62/70)=177$ g acid boric ($M=62$), care conține în plus 77 g apă, trebuie ca această apă să fie legată chimic prin 77 $(80/18)=345$ gSO_3($M=80$). Rezultă deci că aceeași soluție poate fi preparată plecînd de la 177 g acid boric și 1,3 kg oleum, care conține 350 g SO_3 liber, deci trebuie folosit un oleum 27%.

Modul de lucru. Se introduc 177 g acid boric mojarat în 1,3 kg oleum 27%, într-un balon de sticlă greu fuzibilă de 2 l, cu gît lung și fund rotund, agitînd manual. Dizolvarea este exotermă și rapidă. După răcirea soluției se adaugă 200 g fluorură de calciu pulverizată (sau cantitatea corespunzătoare de KBF_4) și se racordează balonul printr-un mic refrigerent ascendent cu diametru larg, răcit cu aer, la instalația de condensat, sau absorbit în eter etilic ori anisol fluorura de bor (prevăzută cu un robinet de siguranță pentru admiterea aerului, cînd se creează depresiune în sistem). Se agită conținutul balonului pentru amestecarea CaF_2 cu soluția, cînd începe degajarea BF_3, și se ridică cu precauție temperatura timp de 2–3 ore pînă la circa 200°C, cînd pe refrigerentul ascendent începe să condenseze acidul. Cu cantitățile descrise rezultă astfel circa 200 g eterat $BF_3\cdot Et_2O$. Întrucît balonul de sticlă este corodat în mică măsură, el poate fi folosit de mai multe ori, luînd însă măsuri de protecție pentru a preveni stropirea cu acidul fierbinte, în cazul spargerii balonului, și conducînd operația în nișă.

Institutul de fizică atomică al Academiei R.P.R.

[1] Topciev, A. V., Zavgorodnîi, A. V. și Pauşkin, M. Ia. Ftoristîi bor i ego soedineniia v organiceskoi himii. În: Izd. Akad. Nauk S.S.S.R., Moscova, 1956.

[2] Teodorescu, R. În: Rev. Chim. **12**, nr. 1, ian. 1961, p. 17.

Cronică

Aspecte din industria catalizatorilor

Este greu de afirmat că există vreo ramură a industriei chimice de sinteză care să nu folosească catalizatori. Începînd cu industria amoniacului şi a acidului sulfuric şi terminînd cu polimerizarea izotactică a olefinelor, catalizatorii şi-au găsit un cîmp nelimitat de acţiune în toată industria chimică. Această situaţie a dus la faptul ca în ultimul deceniu industria de catalizatori să devină un sector de producţie distinct în cadrul industriei chimice, care produce un foarte variat sortiment de produse în cantităţi începînd cu kilograme pînă la mii de tone. Producţia de catalizatori creşte an de an, în funcţie de cerinţele crescînde ale celorlalte ramuri ale industriei chimice. În acest sens este de menţionat cazul producţiei de achil-aluminiu, care într-o singură ţară a crescut în numai patru ani de la sub o mie de tone la 5 000 t.

O dată cu dezvoltarea istorică a industriei chimice, industria catalizatorilor a început cu compuşii anorganici şi, în special, cu metalele. Platina este cel mai universal catalizator folosit în hidrogenări, dehidrogenări şi oxidări. Avantajul acestei universalităţi este însă micşorat de lipsa de selectivitate a acestui catalizator, care duce şi la formarea unor produse nedorite. Un alt dezavantaj principal este preţul relativ ridicat al acestui catalizator, care, împreună cu faptul că este sensibil la otrăviri cu arsen, sulf şi compuşi cianici, a dus la înlocuirea lui cu alţi catalizatori ori de cîte ori acest lucru a fost posibil.

Platina continuă să fie totuşi folosită la fabricarea benzenului şi a altor hidrocarburi aromatice prin dehidrogenare, alături de trioxidul de wolfram şi de alţi oxizi ai elementelor din grupa a VI-a. De asemenea, platina sau aliajul platină-rodiu sînt încă de neînlocuit la oxidarea amoniacului.

Un alt metal mult utilizat drept catalizator îl constituie nichelul Raney. Nefiind însă destul de selectiv, în unele reacţii se foloseşte argintul fin divizat, preparat iniţial sub formă de aliaje cu calciu, magneziu, bariu, zinc, stibiu sau alte metale care se solubilizează uşor în soluţii diluate de acizi, pentru a obţine un argint fin divizat şi foarte activ.

Alţi catalizatori larg folosiţi în operaţii de hidrogenare, dehidrogenare şi oxidare sînt oxizii elementelor de tranziţie. Aceşti oxizi prezintă avantajul unei mari selectivităţi. Ei au fost folosiţi în ultimii ani în condiţii economice în multe procese tehnologice importante, ca cel de fixare a amoniacului sau de fabricare a acidului sulfuric. Înlocuirea acestora cu alţi catalizatori s-a făcut numai în cazul în care s-au putut descoperi catalizatori care să necesite presiuni şi temperaturi de lucru mai coborîte pentru realizarea reacţiilor respective. O recentă realizare în acest sens o constituie oxidul de fier preparat printr-un nou procedeu sub forma unor particule topite de mărimi foarte mici. Acest catalizator a fost utilizat în sinteza amoniacului cu un randament de 35,5% la 250 at şi 480°C.

În industria acidului sulfuric, pentaoxidul de vanadiu a început să fie înlocuit cu vanadat de potasiu pe un suport de silicaţi, care au o activitate optimă la 390°C.

Din punct de vedere cantitativ, cel mai mare consumator de catalizatori a devenit în ultimul timp industria petrochimică. Cei mai importanţi catalizatori consumaţi de acest sector sînt oxidul de aluminiu depus pe suport de bioxid de siliciu, pentru obţinerea olefinelor prin cracare, platina, pentru reformare catalitică, precum şi oxidul de calciu şi oxizi ai elementelor de tranziţie, utilizaţi în alte numeroase procese. Pentru procedeele de cracare, consumul mondial de catalizatori este apreciat la 60 000 t/an.

O clasă nouă de catalizatori, a cărei fabricaţie a început după anul 1953, o constituie compuşii organo-metalici. După ce s-a descoperit acţiunea trietilaluminiului în polimerizarea etilenei, s-a trecut la prepararea de alchil-litiu-zinc şi vanadiu, radicalul alchil fiind etil, butil, propil şi chiar decil.

Capacitatea de producţie a catalizatorilor organo-metalici a crescut paralel cu cea a producţiei de polietilenă de joasă presiune şi de polipropilenă. Considerînd că producţia de poliolefine necesită la fiecare mie de tone, în medie, o tonă de catalizator, se poate aprecia că în momentul de faţă producţia mondială de catalizatori organo-metalici depăşeşte cîteva mii de tone anual.

Compuşii organo-metalici sînt folosiţi şi drept catalizatori de condensare. În această utilizare sînt folosite ca metale: titanul, zirconiul şi vanadiul, iar ca radicali alchil: etilul, propilul şi butilul. Dintre aceştia, cel mai larg utilizat este tetraizopropiltitanatul. Dintre catalizatorii noi organo-metalici trebuie menţionaţi dibutilstaniu-dilaurat şi dibutilstaniu-2-etilhexoat, folosiţi în fabricarea spumelor poliuretanice. Aceşti doi catalizatori sînt mult mai activi decît oleatul de staniu folosit pînă acum.

Din grupa catalizatorilor consumaţi de industria petrochimică nu trebuie omişi iniţiatorii de polimerizare, în cadrul cărora peroxizii ocupă un loc important. Dificultatea mare în prepararea, manipularea şi utilizarea peroxizilor o constituie descompunerea spontană a acestora la temperatura camerei, ceea ce constituie un pericol de explozie. Acest principal dezavantaj este pe cale de a fi eliminat, pe de o parte, prin introducerea unor retardanţi, iar pe de altă parte prin folosirea unor noi peroxizi, care se descompun mai lent. În această ultimă situaţie se află 2,5-dimetilhexan-2,5-dihidroperoxidul sau butilcumilperoxidul.

Din producţia mondială de peroxizi, circa 30% sînt folosiţi la fabricarea polietilenei, circa 25% la fabricarea policlorurii de vinil şi a unor copolimeri, circa 20% la fabricarea polietenelor, circa 10% la fabricarea polistirenului şi circa 5% la fabricarea polimerilor acrilici.

Dehidrogenarea etilbenzenului

Un colectiv de chimişti cehoslovaci a arătat că durata de funcţionare a catalizatorilor pe bază de oxid de zinc, utilizaţi la dehidrogenarea etilbenzenului, poate fi mărită prin adăugare de oxid de aluminiu, oxid de magneziu şi oxid de calciu.

Clorurarea propenei

Un grup de chimişti din R.S. Cehoslovacă a pus la punct un procedeu de clorurare a propenei, prin care se obţin randamente ridicate în clorură de alil într-un reactor prevăzut cu ciclon şi agitator.

Pornind de la un amestec de propenă şi clor în raportul molar 2:3, se obţine un amestec de clorură de alil şi propenă nereacţionată, în raportul 5:1. Se presupune că acest randament va putea fi ridicat printr-o modificare relativ simplă a aparatului, care va permite mărirea numărului lui Reynolds în camera de reacţie.

Policlorură de vinil praf

În R.P. Ungară este pe cale de a fi terminată construcţia unei uzine de policlorură de vinil praf. Producţia anuală de 6 000 t a acestei uzine se consideră a fi suficientă pentru a acoperi tot necesarul de consum intern.

METODE DE SEPARARE A IZOTOPILOR STABILI

IV. Metode bazate pe procese ireversibile

Gh. Văsaru

Difuziunea gazoasă

Pentru separarea izotopilor prin difuziune gazoasă se foloseşte fenomenul de scurgere moleculară*.

Într-un rezervor ce conţine un amestec binar gazos, moleculele gazului cu greutate moleculară mai mică se amestecă mai rapid şi au o frecvenţă de ciocnire de pereţii rezervorului mai mare decît moleculele mai grele. Dacă unul din pereţii rezervorului este un perete poros, cu pori suficient de mari, astfel încît să permită trecerea individuală a moleculelor şi să nu permită trecerea gazului ca un tot, atunci prin scurgere moleculară prin perete va trece un număr oarecare de molecule uşoare, corespunzător concentraţiei lor, dînd astfel naştere unei separări.

Posibilitatea de separare a gazelor prin difuziune gazoasă a fost demonstrată experimental de către Graham cu peste 100 de ani în urmă. Aplicaţia acestei metode la separarea izotopilor s-a făcut însă mult mai tîrziu de către Aston (1920). El realizează o separare parţială a izotopilor neonului într-un etaj de difuziune gazoasă. Mai tîrziu, Hertz aduce îmbunătăţiri substanţiale tehnicii de separare prin utilizarea cascadei; el a obţinut separarea practic totală a izotopilor neonului şi hidrogenului [1].

Etajul unei instalaţii de difuziune gazoasă se prezintă schematic în figura 1. Curentul de alimentare ce intră în etaj se separă în doi curenţi: unul ce trece prin membrana poroasă — componenta uşoară — şi altul ce nu trece prin membrană — componenta grea. Circulaţia curenţilor în cascadă se asigură cu compresoare speciale; pentru evacuarea căldurii de compresiune, pe linia de alimentare a fiecărui etaj se cuplează cîte un refrigerent.

Pentru asigurarea multiplicării efectului elementar de separare etajele se cuplează în cascadă.

Coeficientul de separare [2]. Fie N_1 şi N_2 curenţii molari ai componentei uşoare, respectiv grele, a unui amestec binar printr-o membrană (fig. 2). Fie x_0 şi x_1 concentraţiile molare ale componentei uşoare de o parte şi de alta a membranei. Atunci $1-x_0$ şi $1-x_1$ vor reprezenta concentraţiile molare ale componentei grele. Considerăm că presiunea p' este suficient de mică pentru ca scurgerea moleculară în sens invers să fie neglijabilă. Atunci, în condiţiile unei scurgeri moleculare pure (adică $p' \to 0$ şi liber parcurs mediu, $\lambda \to \infty$), curentul fiecărei componente este proporţional cu concentraţia iniţială (înaintea membranei) şi invers proporţional cu rădăcina pătrată a greutăţii moleculare, adică:

$$N_1 \sim \frac{x_0}{\sqrt{M_1}} \tag{1}$$

şi:

$$N_2 \sim \frac{1-x_0}{\sqrt{M_2}} \tag{2}$$

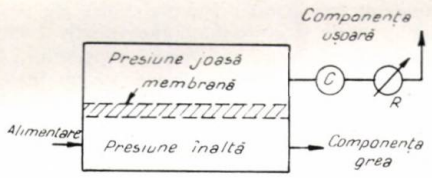


Fig. 1. Etajul de difuziune gazoasă: C — compresor; R — refrigerent.

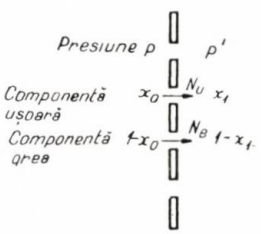


Fig. 2. Separarea ideală.

Pe de altă parte:

$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{x_1}{1-x_1},$$

aşa că:

$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{x_1}{1-x_1} = \frac{x_0}{1-x_0}\sqrt{\frac{M_2}{M_1}} \tag{3}$$

sau:

$$\frac{x_1\,(1-x_0)}{x_0\,(1-x_1)} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}} = \alpha_0 \tag{4}$$

* Scurgerea gazelor la presiuni aşa de mici încît moleculele să nu se poată ciocni între ele se numeşte scurgere moleculară sau difuziune Knudsen. Cînd presiunea creşte în porii sau capilara de scurgere, moleculele încep să se ciocnească între ele; dacă presiunea este suficient de mare ciocnirile devin atît de frecvente încît gazul se scurge sub forma unui curent continuu, avînd un caracter laminar. Avem o scurgere Poisseuille.

Mărimea $\alpha_0 = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}}$ este cunoscută sub denumirea de coeficient de separare ideal. În acest caz, legătura dintre concentrația inițială a izotopului în etaj, x_0, și concentrația acestuia după separare — în condiții ideale — este dată de relația:

$$x_0 = \frac{x_1}{x_1 + \alpha_0 (1 - x_1)} \tag{5}$$

Randamentul membranei poroase. În practică, însă, separarea obținută este mai mică decît în cazul ideal. Cauzele acestui fapt sînt:

— prezența unei presiuni finite, p', ceea ce duce la un transport de molecule în direcție opusă, fapt ce micșorează separarea;

— prin membrană are loc un transport de gaze luate ca un tot (scurgere Poisseuille). Acest transport nu este însoțit de separare.

Pentru caracterizarea membranei se introduce noțiunea de randament al membranei, definit prin raportul variației de concentrație Δx obținută în cazul real față de variația de concentrație Δx_{id} obținută în cazul ideal, adică:

$$Z = \frac{\Delta x}{\Delta x_{id}} \tag{6}$$

Pentru o membrană dată, Z variază cu presiunea, temperatura și felul gazului. De aceea, pentru a fi posibilă o comparare a membranelor, trebuie să fixăm acești parametri.

Aplicații la separarea izotopilor. Difuziunea gazoasă a fost utilizată de Hertz la concentrarea izotopilor neonului și hidrogenului (1932—1933). Ulterior, metoda a fost extinsă și la îmbogățirea metanului în ^{13}C. În ambele cazuri, separarea s-a efectuat la o presiune de cîțiva mm col. Hg.; producția obținută a fost de ordinul a mg în 24 de ore.

Cu ajutorul unei cascade de 34 de etaje, Wooldridge și colaboratorii au îmbogățit metanul în ^{13}C de la 1 la 16% și azotul, în specia izotopică $^{15}N_2$, pînă la 3 %.

Cea mai largă utilizare a difuziunii gazoase a fost la concentrarea $^{235}UF_6$. Comisia pentru energie atomică a Statelor Unite a exploatat trei instalații, fiecare dintre ele posedînd un mare număr de etaje și consumînd aproximativ 1 800 000 kW energie electrică. Pentru realizarea procesului la scară industrială au fost studiate compresoare cu un înalt grad de compresie și membrane poroase de tip nou, cu pori foarte fini, confecționate din materiale cu mare stabilitate față de acțiunea corosivă a UF_6. Pentru ca liberul parcurs mediu al moleculelor să depășească cu mult dimensiunile porilor, instalațiile au funcționat sub vid.

Necesitatea unui mare grad de compresie, a unor membrane speciale și a operației sub vid face ca difuziunea gazoasă să fie o metodă de separare foarte scumpă. Un alt neajuns esențial al metodei îl constituie necesitatea utilizării unui mare număr de etaje.

Cu toate aceste neajunsuri, succesul operației efectuate la uzina de difuziune gazoasă pentru concentrarea ^{235}U a arătat că, în lipsa altor posibilități de separare și în cazul cînd cheltuielile mari de producție se recuperează prin prețul înalt al produsului, difuziunea gazoasă poate fi utilizată. Totuși ea nu poate concura cu difuziunea masică sau termodifuziunea la efectuarea unor separări în cantități mici, de laborator.

Difuziunea masică

Am văzut că difuziunea gazoasă utilizează pentru separarea amestecului gazos scurgerea prin membrane poroase, în condiții în care scurgerea este predominant moleculară. Difuziunea masică utilizează diferența în viteza de difuziune a componentelor amestecului supus separării, într-un al treilea gaz, numit gaz de antrenare.

Separarea izotopilor prin difuziune masică poate fi efectuată fie într-o cascadă construită din etaje separate, fie în coloana de difuziune masică. Prima posibilitate de separare a fost elaborată de Hertz (la izotopii neonului), iar a doua de Benedict.

Etajul de difuziune masică. Pentru descrierea etajului de difuziune masică vom utiliza schema dată de Maier (fig 3) [3]. Ea constă dintr-un cilindru separat în două camere concentrice de către o membrană cilindrică pentru difuziunea masică, *1*. Amestecul de separat se introduce prin *6* în partea superioară a camerei interioare. O dată cu deplasarea amestecului în jos, în camera interioară, el antrenează gazul de antrenare (introdus prin *5*) ce difuzează prin membrană din camera exterioară și cedează o parte din amestecul inițial introdus, și

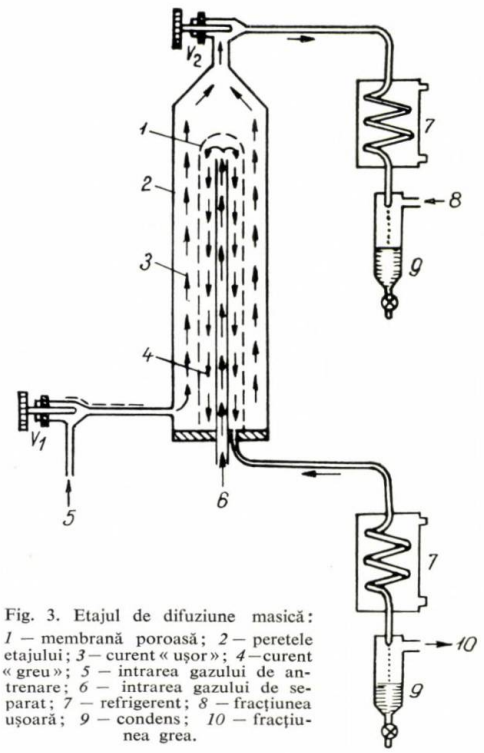


Fig. 3. Etajul de difuziune masică: *1* — membrană poroasă; *2* — peretele etajului; *3* — curent «ușor»; *4* — curent «greu»; *5* — intrarea gazului de antrenare; *6* — intrarea gazului de separat; *7* — refrigerent; *8* — fracțiunea ușoară; *9* — condens; *10* — fracțiunea grea.

anume, acea parte ce difuzează prin membrană în camera exterioară, în contracurent cu gazul de antrenare. Deoarece componenta ușoară a amestecului difuzează cu o viteză mai mare decît componenta grea, curentul din camera interioară se îmbogățește continuu în componenta grea. Vaporii de apă sau orice altfel de vapori utilizați în calitate de gaz de antrenare se introduc prin *5* și se duc în sus, în contracurent cu amestecul gazos ce se scurge în jos. Astfel, o cantitate oarecare din gazul de antrenare trece prin membrană în curentul descendent al componentei grele, iar o oarecare cantitate de amestec gazos îmbogățit în componentă ușoară trece — tot prin membrană — în gazul de antrenare. Apoi, ca și curentul de componentă grea, respectiv ușoară, părăsește etajul de difuziune; gazul de antrenare este condensat. După separarea condensului se obține fracțiunea grea, respectiv ușoară a etajului.

Funcționarea etajului se reglează cu ajutorul a trei ventile: unul pentru reglarea alimentării (nefigurat), al doilea V_1 pentru alimentarea cu gaz de antrenare și al treilea V_2 pentru menținerea raportului necesar între cele două fracțiuni: îmbogățită și diluată (deșeu). Cînd ventilul V_2 este deschis, presiunea în regiunea fracțiunii ușoare se micșorează față de cea din regiunea fracțiunii grele, și o mare parte a amestecului de separat trece în curentul fracțiunii ușoare fără a fi separat. Separarea are loc atît în cazul cînd presiunea curentului fracțiunii ușoare este mai mare decît presiunea curentului fracțiunii grele, cît și în cazul invers, dar procesul este mai eficace dacă în ambele regiuni se menține aproximativ aceeași presiune. Este necesar ca membrana pentru difuziunea masică să fie menținută la o temperatură ceva mai ridicată decît cea corespunzătoare presiunii vaporilor saturați, pentru a evita condensarea vaporilor în porii membranei. Ca membrană s-au utilizat plăci perforate cu diametrul de 0,4 mm, site de filtrare cu ochiuri mici, hîrtie de azbest etc.

Deși difuziunea masică nu necesită membrane poroase cu porozitate extrem de fină, ca în cazul difuziunii gazoase, totuși este de dorit ca porii să aibă un diametru mai mic de 10μ, deoarece reglarea gradientului de presiune în membrană se realizează mai simplu decît în cazul orificiilor mai mari.

Rezultate satisfăcătoare pot fi obținute prin utilizarea foilor metalice poroase, similare celor utilizate la filtrele de ulei.

Gazul de antrenare trebuie să fie selectiv, să aibă un coeficient de difuziune mare în amestecul de separat și să se separe ușor de acesta. Selectivitatea acestuia crește cu creșterea greutății moleculare, dar o dată cu aceasta se micșorează coeficientul de difuziune în amestecul de separat, așa că practic se urmărește alegerea unui gaz de antrenare cu greutate moleculară apropiată de cea a gazului de separat.

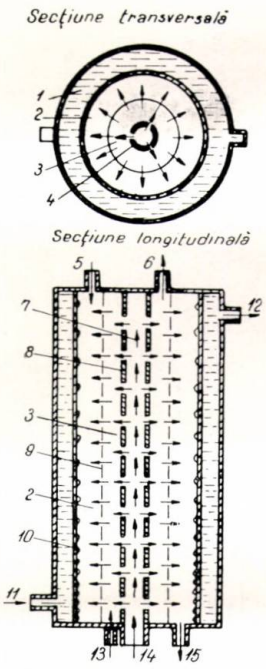


Fig. 4. Coloana de difuziune masică:
1 — apă de răcire; *2* — curent «greu»; *3* — curent «ușor»; *4* — gaz de antrenare; *5* — intrarea componentei grele; *6* — ieșirea componentei ușoare; *7* — gaz de antrenare; *8* — tub perforat; *9* — membrană; *10* — suprafață de răcire; *11* — intrarea apei de răcire; *12* — ieșirea apei de răcire; *13* — intrarea curentului «ușor»; *14* — intrarea gazului de antrenare; *5* — ieșirea curentului «greu» și a condensului.

Inițial, separarea prin difuziune masică s-a efectuat la presiunea atmosferică (M a i e r) sau la presiuni de ordinul a cm col. Hg (H e r t z). Procesul poate avea loc și la presiuni superioare celei atmosferice, dar cu cît crește presiunea cu atît este mai dificilă echilibrarea presiunilor pe ambele părți ale membranei.

Deoarece etajul dă o separare mică, pentru separări mai mari se utilizează cascada. În cascada utilizată de H e r t z pentru separarea izotopilor neonului etajele constau din pompe de difuziune cu mercur, de sticlă, ce aspiră componenta ușoară cu o viteză de cîteva ori mai mare decît pe cea grea.

Coloana de difuziune masică. Coloana de difuziune masică construită de B e n e d i c t [4] a permis obținerea unor îmbogățiri mult superioare celor obținute în etajul de difuziune masică.

Pentru a asigura alimentarea uniformă și condensarea gazului de antrenare, în coloana de difuziune masică există patru camere în loc de două utilizate în etaj (fig. 4).

În camera interioară se găsește gazul de antrenare, iar în camera a doua, curentul componentei ușoare; în a treia — curentul componentei grele, și în a patra — apa de răcire. Gazul de antrenare intră prin partea inferioară a tubului perforat ce formează camera interioară a coloanei, *14*, trece în direcție radială prin orificiile acestui tub, și prin difuziune trece apoi prin membrană către suprafața răcită dintre camera a treia și a patra, unde condensează. Condensul se îndepărtează o dată cu componenta grea prin partea inferioară a coloanei.

Membrana de difuziune masică separă camera a doua de a treia, deci curentul fracțiunii ușoare de cel al fracțiunii grele. Mișcîndu-se în sus în camera a doua, curentul «ușor» se îmbogățește continuu în componenta ușoară ce difuzează prin membrană în contracurent cu gazul de antrenare. Curentul «greu» se mișcă în jos, îmbogățindu-se continuu în componenta grea ce difuzează prin membrană împreună cu gazul de antrenare. La o reglare corespunzătoare a curenților componentei ușoare și grele și a gazului de antrenare, se poate stabili concentrația gazului de antrenare pe ambele părți ale membranei, astfel ca curentul molar al componentei ușoare prin membrană — în contracurent cu gazul de antrenare — să fie egal cu curentul molar al componentei grele în direcție opusă. Această egalitate reprezintă condiția de optimum de separare a izotopilor în coloane de acest tip.

Avantajele coloanei: este cea mai eficace instalație de separare, deoarece în coloană pot fi menținute condițiile de optim pe toată suprafața membranei. La etaj acest lucru nu este posibil deoarece concentrația gazului de antrenare și curenții prin membrană se schimbă de la un punct la altul; în coloană pot fi obținute separări mari, ca în cazul unei cascade cu multe etaje.

Dezavantaj: construcția ei este complicată.

Coloana de difuziune masică a fost studiată experimental de C i c h e l l i și colaboratorii, care au construit un aparat fără membrană [5]. Contracurentul în coloană s-a asigurat prin curenții de convecție și prin antrenarea gazului de către pelicula de lichid ce se scurge pe peretele rece. Coloana a fost utilizată la concentrarea $^{13}CH_4$.

Coloane mult mai eficace au fost construite de B a r b i h și K u c e r o v [6]. Acestea au fost prevăzute cu membrane tubulare poroase de 1 m lungime și de 38—40 mm diametru; distanța dintre tubul interior (de alimentare cu gaz de antrenare) și membrană era de 4 mm, iar dintre membrană și condensor de 2,5 mm. Membrana a fost utilizată nu numai pentru preîntîmpinarea amestecării curenților, ci și pentru a da posibilitatea de a regla din exterior curenții verticali de gaz, prin mijloace termice. Acești autori au obținut cu această coloană o separare maximă la izotopii neonului (cu vapori de xilol) și la îmbogățirea $^{13}CH_4$ (cu vapori de nitrobenzol). O cascadă din 10 coloane a permis obținerea a 400 cm³ de neon cu 99% ^{22}Ne.

Coeficientul de separare. Coeficientul de separare pe etaj α se exprimă direct prin coeficientul de difuziune al componentei ușoare, D_1, respectiv grele, D_2, în gazul de antrenare [7]:

$$\alpha - 1 = \frac{2(D_1 - D_2)}{D_1 + D_2} \qquad (7)$$

Pentru amestecuri de izotopi obișnuite, cînd greutatea moleculară a celor doi componenți este aproape egală, coeficientul de separare poate fi exprimat prin greutatea moleculară a gazului de antrenare, M_0, a componentei ușoare, M_1, și a componentei grele, M_2:

$$\alpha - 1 = \frac{M_2 - M_1}{M_2 + M_1} \cdot \frac{M_0}{M_0 + (M_1 + M_2)/2} \qquad (8)$$

E x e m p l u. Pentru separarea amestecului $^{12}CH_4$ ($M_1 = 16$) și $^{13}CH_4$ ($M_2 = 17$), folosind ca gaz de antrenare vaporii de apă ($M_0 = 18$), avem:

$$\alpha - 1 = \frac{17 - 16}{17 + 16} \cdot \frac{18}{18 + (16 + 17)/2} = 0{,}0158,$$

adică $\alpha = 1{,}0158$.

Aplicații la separarea izotopilor. După primele experiențe de separare efectuate de H e r t z la izotopii neonului și hidrogenului s-a trecut la separarea izotopilor Ar, N_2 și C. În acest scop au fost utilizate pompe de difuziune cu mercur legate în cascadă. S-au efectuat separări și cu ajutorul coloanei de difuziune masică [5], [8]. Coloanele utilizate nu posedau membrane. O coloană de acest tip, cu $\varnothing_{ext} = 20$ mm, a fost utilizată la concentrarea neonului, argonului etc.; s-a atins o separare pînă la 1,4 pentru neon și 1,2 pentru argon.

Comparație între difuziunea masică și difuziunea gazoasă

Pentru instalațiile de separare prin aceste metode, problema capitală este consumul de energie. Din calcule reiese că puterea necesară în instalațiile de difuziune masică este de aproape 50 de ori mai mare ca cea necesară pentru instalațiile de difuziune gazoasă [5]. Chiar dacă se iau în considerație necesitățile de consum de energie pentru compresiunea amestecului supus separării, costul instalației de difuziune masică va fi de aproximativ 10 ori mai mare. Necesitatea unor membrane speciale și a unor compresoare cu un înalt grad de compresie constituie alte două dezavantaje ale acestor metode.

Difuziunea masică poate fi utilizată pentru producerea de izotopi la scară mică — cu o coloană; difuziunea gazoasă nu

poate fi însă utilizată, deoarece necesită existența unui mare număr de etaje. Deci, difuziunea masică se va aplica la separarea izotopilor la scară mică, de laborator, pe cînd difuziunea gazoasă în special la scară industrială.

Separarea prin jet

În 1955, B e c k e r și colaboratorii comunică posibilitatea separării izotopilor prin jet [9], [10]. Principiul metodei este prezentat în figura 5. Amestecul gazos ce urmează a fi separat este menținut la o presiune p_B cu o viteză de scurgere molară L

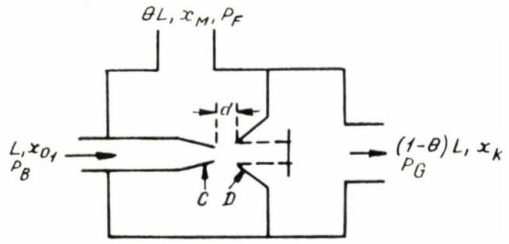


Fig. 5. Schema elementului de separare.

printr-o duză C, din care iese gazul sub forma unui jet expansiv. Acesta este separat de diafragma D în porțiunea periferică θL și porțiunea interioară $(1 - \theta)L$. Aceste fracțiuni sînt pompate apoi la presiunile p_F și p_G. Componenta ușoară a gazului se îmbogățește de obicei în porțiunea periferică.

Factorul de separare este dat de expresia:

$$\alpha = \frac{x_M (1 - x_K)}{x_K (1 - x_M)} \tag{9}$$

unde x_M și x_K sînt fracțiunile molare ale componentei ușoare a amestecului binar în porțiunea periferică, respectiv porțiunea interioară. Efectul de separare prin această metodă are același ordin de mărime ca în cazul difuziunii gazoase.

Această metodă s-a utilizat, în special, în experiențele pentru separarea izotopilor argonului [10] și pentru separarea izotopilor uraniului [11].

Distilarea moleculară

Distilarea moleculară utilizată curent în pompele de difuziune poate fi aplicată la scară moderată pentru separarea de izotopi în cazul unui număr mic de elemente.

Distilarea moleculară diferă de distilarea ordinară prin faptul că prima are loc la temperaturi la care presiunea de vapori a substanței ce urmează a se distila este de numai cîțiva microni (1 micron $= 10^{-3}$ mm col. Hg.) și că ea este un proces unidirecțional; șansa ca un atom sau o moleculă evaporată să se întoarcă pe suprafața de pe care s-a evaporat este foarte mică.

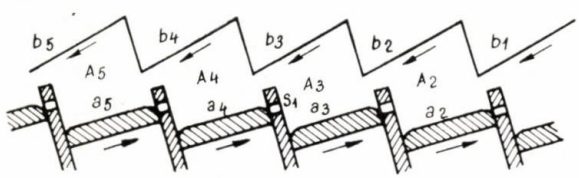


Fig. 6. Schema principială a distilatorului B r e w e r – M a d o r s k y.

Coeficientul de separare [12]. Se știe că masa totală de vapori evaporați pe unitatea de suprafață a unui corp solid sau lichid în unitatea de timp este dată de ecuația lui L a n g m u i r:

$$\mu = p \left(\frac{M}{2\pi RT} \right)^{1/2}, \tag{10}$$

unde p este presiunea de vapori a suprafeței; T – temperatura absolută; M – greutatea moleculară a vaporilor; R – constanta gazelor.

Dacă substanța este într-o concentrație molară x în soluție, ecuația (10) devine:

$$\mu = px \left(\frac{M}{2\pi RT} \right)^{1/2}. \tag{11}$$

Astfel, numărul de moli evaporați pe unitatea de suprafață, în unitatea de timp, este:

$$n = \frac{\mu}{M} = px \left(\frac{1}{2\pi RMT} \right)^{1/2}. \tag{12}$$

Dacă evaporăm un amestec de doi izotopi de mase M_1 și M_2 cu concentrații x_1 și x_2 și presiuni p_1 și p_2, numărul de moli al celor doi izotopi care s-au evaporat de pe unitatea de suprafață în unitatea de timp va fi dat de:

$$n_1 = p_1 x_1 \left(\frac{1}{2\pi RM_1 T} \right)^{1/2}, \tag{13}$$

și:

$$n_2 = p_2 x_2 \left(\frac{1}{2\pi RM_2 T} \right)^{1/2}. \tag{14}$$

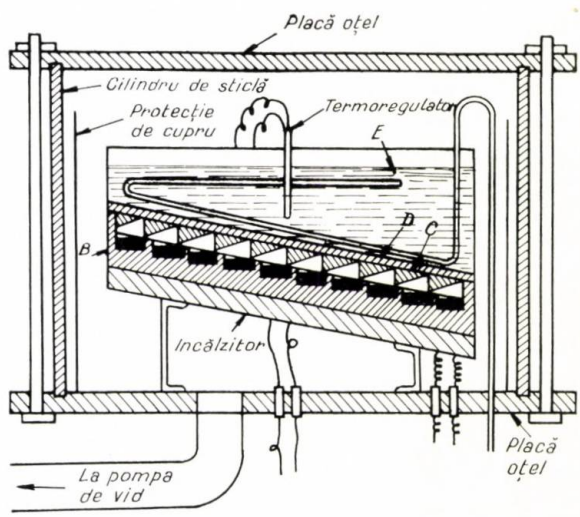


Fig. 7. Instalația de separare B r e w e r – M a d o r s k y.

Atunci, raportul concentrațiilor molare în vapori va fi dat de :

$$\frac{x_1'}{x_2'} = \frac{n_1}{n_2} = \frac{p_1 x_1}{p_2 x_2} \left(\frac{M_2}{M_1} \right)^{1/2}, \tag{15}$$

de unde obținem pentru coeficientul de separare:

$$\alpha = \frac{x_1' / x_2'}{x_1 / x_2} = \frac{p_1}{p_2} \left(\frac{M_2}{M_1} \right)^{1/2}. \tag{16}$$

La temperaturile la care are loc distilarea moleculară în mod normal, presiunile de vapori ale speciilor izotopice sînt aproximativ egale, astfel încît punînd $p_1 = p_2$ obținem din (16):

$$\alpha = \frac{x_1' / x_2'}{x_1 / x_2} = \left(\frac{M_2}{M_1} \right)^{1/2}. \tag{17}$$

Deci, factorul de separare în acest caz este egal cu rădăcina pătrată din raportul maselor substanțelor izotopice evaporate.

Aplicații la separarea izotopilor. Încă în 1920, B r o n s t e d și H e v e s y au arătat că este posibilă – folosind distilarea moleculară – o separare a izotopilor mercurului [13]. Aceiași autori au obținut o mică separare a izotopilor clorului, iar H e v e s y a demonstrat posibilitatea îmbogățirii ^{40}K în reziduurile rămase după evaporarea potasiului [14].

Brewer şi Madorsky (1947) perfecţionează această tehnică prin cuplarea distilatoarelor în aşa fel încît să lucreze continuu în contracurent [15].

Dispozitivul ce realizează acest deziderat este prezentat schematic în figura 6. Materialul evaporat de pe suprafaţa a_3 a lichidului în celula A_3, de exemplu, condensează pe peretele în pantă b_3 şi se scurge pe el sub formă de picătură în celula alăturată A_4. În acelaşi timp, nivelul lichidului în celula A_4 este menţinut constant cu ajutorul sistemului de preaplin S_1 ce permite reîntoarcerea în celula A_3. Cantitatea ce se reîntoarce este exact egală cu cantitatea ce condensează pe peretele b_3. Astfel, în final, se obţine o creştere a concentraţiei fracţiunii uşoare către capătul superior, spre capătul inferior crescînd concentraţia în izotopul greu. Pentru asigurarea unei amestecări eficace în celule, fantele S nu sînt situate în acelaşi plan pe pereţii despărţitori ai celulelor, ci se alternează în aşa fel încît condensul face un drum în zig-zag de la o celulă la alta.

Dispozitivul experimental realizat de aceşti autori pentru distilarea mercurului este prezentat în figura 7. Rezervoarele de evaporat B erau confecţionate din plăci din fier şi încălzite de o înfăşurare de crom-nichel situată direct în blocul rezervoarelor. Pereţii de condensare C — din pene de fier fixate pe o placă-suport D — erau răciţi prin circulaţie cu alcool la $-18°C$ printr-un refrigerent de fier ce trece prin baia de Hg, E, în contact cu placa D. Temperatura Hg era menţinută la aproximativ 0°C printr-un termoregulator. Întregul dispozitiv era introdus într-un cilindru de sticlă menţinut la o presiune inferioară lui 10^{-5} mm col. Hg. Distilarea Hg a fost efectuată în intervalul de temperaturi 55 — 100°C. Factorul de separare pe celulă pentru $^{204}Hg/^{198}Hg$ era de 1,0085.

În 1958, Trauger şi colaboratorii [16] utilizează schema lui Brewer şi Madorsky pentru separarea izotopilor litiului (litiul metalic era distilat în distilatoare de oţel la 500—600°C). Factorul de separare pe etaj a fost de aproximativ 1,08 la ~450°C şi de ~1,055 la 550°C.

Concluzii

Distilarea moleculară nu este recomandabilă pentru separarea izotopilor elementelor grele deoarece factorul de separare obţinut este mic, ceea ce duce la necesitatea unui număr mare de etaje. Faptul că este un proces ireversibil face ca consumul de energie să fie mare. Metoda pare a fi limitată la separarea la scară semiindustrială a izotopilor unui număr mic de elemente specifice.

Bibliografie

1. Benedict, M. şi Pigford, T. H. Nucl. Chem. Eng. McGraw-Hill Book Co., New York, 1957, p. 488.
2. London, H. Ed. Separation of Isotopes. London, 1961, p. 336.
3. Maier, C. G. Mechanical Concentration of Gases, Bull. U.S. Bur. Min., nr. 431, 1940.
4. Benedict, M. şi Pigford, T. H. Op. cit., p. 480.
5. Cichelli, M. D., Weatherford, W. D. şi Bowman, J. R. În: Chem. Eng. Progr. **47**, nr. 2, 1951, p. 63.
6. Barbih, G. F. şi Kucerov, R. Ia. Polucenie izotopov, Tr. Vsesoiuzn. Konf. po. prim. izotopov. M. Izd-vo A.N. S.S.S.R., 1958, p. 120.
7. Benedict, M. şi Pigford, T. H. Op. cit., p. 482.
8. Heymann, D. şi Kistemaker, J. În: J. Chem. Fiz. **24**, 1956, p. 965.
9. Becker, E. W., Bier, K. şi Burghoff, H. În: Z. Naturf. 10*a*, 1955, p. 565.
10. Becker, E. W., Bier, K., Burghoff, H. şi Zigan, F. În: Z. Naturf. 12*a*, 1957, p. 609.
11. Becker, E. W., Bier, K., Burghoff, H., Lohse, P., Schutte, R., Turowski, P. şi Zigan, F. Second United Nations International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva, 1958, p. 1 002.
12. Johns, T. F. Molecular Distillation; London, H. Separation of Isotopes. London, 1961, p. 368.
13. Bronsted, J. N. şi Hevesy, G. În: Nature **106**, 1920, p. 144.
14. Hevesy, G. În: Acta chem. scand. **3**, 1949, p. 1 263.
15. Brewer, A. K. şi Madorsky, S. L. În: J. Res. nat Bur. Stand. **38**, 1948, p. 129.
16. Trauger, D. B., Keyes, J. J., Kuipers, G. A. şi Lang, D. M. Proc. Intern. Symp. Izotope Separation. Amsterdam, 1958, p. 350.

Fabrica Sinteza — hala de autoclave pentru fabricarea acidului salicilic.

DOCUMENTARE

chimie anorganică

Obținerea sulfitului de sodiu anhidru în strat fluidizat. Lucrarea prezintă parametrii și aparatura pentru obținerea sulfitului de sodiu anhidru în strat fluidizat printr-un procedeu continuu. Aparatul permite obținerea sulfitului de sodiu cu o puritate de 90%, la temperatura de 150°C, și a pirosulfitului de sodiu, cu o puritate de 90%, la temperatura de 40°C, dacă se reglează cu rigurozitate temperatura și gradul de umidificare al gazului.

Autorii consideră că procedeul prezentat poate fi introdus — după încheierea studiului complet al parametrilor procesului — în practica industrială.

(Vestn. VUZ, Himiia i him. tehnologhiia **6**, nr. 1, 1963, p. 106—110).

Noi reacții ale combinației S_2F_{10}. Combinația între sulf și fluor, cu formula S_2F_{10}, pentru care s-au cunoscut puține reacții chimice pînă în prezent, reacționează lent la 150—200°C cu sticla Pyrex, formînd SiF_4 și SOF_2. În același interval de temperatură, în prezența BCl_3, se obține SF_5Cl, iar sub acțiunea Cl_2 sau Br_2 se formează aproape cantitativ SF_5Cl, respectiv SF_5Br. Combinația S_2F_{10} reacționează de asemenea cu amoniacul; în cazul unui exces de S_2F_{10} rezultă NSF_3, iar în cazul unui exces de amoniac se obține S_4N_4 și fluorură de amoniu. Reacțiile decurg probabil prin formarea intermediară a radicalilor SF_5.

(Angew. Chem. Nachr. Chem. Techn. **11**, nr. 7, 7 april. 1963, p. 118).

Un nou compus de tip spinel. Prin încălzirea la temperaturi ridicate a unui amestec de oxid de zinc și pentaoxid de niobiu a fost obținut un nou compus de tip spinel — $7ZnO \cdot Nb_2O_5 (Zn_7Nb_2O_{12})$.

(Journ. of the Electrochem. Soc. nr. 3, mart. 1963, p. 205—209).

Un nou compus al unui gaz nobil — trioxidul de xenon. Recenta descoperire a unei serii de compuși ai gazelor nobile, în general halogenuri, a contribuit la începerea unor cercetări intense în acest domeniu. De curînd a fost descoperit trioxidul de xenon, XeO_3, obținut prin hidroliza fluorurilor de xenon. XeO_3 se prezintă sub forma unei substanțe cristaline albe, transparente, nevolatile. O caracteristică a noului produs este capacitatea de a se descompune cu explozie puternică, care poate fi produsă prin frecare, presare sau ușoară încălzire.

(Chem. and Engng. News, **41**, nr. 13, 8 apr. 1963, p. 45—46).

Oxizii superiori ai titanului. Autorii, studiind oxizii superiori ai titanului aflați în echilibru cu amestecul H_2/H_2O la 1 030°C, au stabilit că în intervalul $TiO_{1,75}$—$TiO_{1,90}$ există șase faze de compoziție variabilă, în contact una cu alta. Studiul a fost efectuat pe baza determinărilor de conductibilitate electrică a oxizilor de titan.

(J. neorg. himii **8**, nr. 4, apr. 1963, p. 785—787).

Polihidroxiionii. Prin polihidroxiioni se înțeleg ionii în compoziția cărora intră una sau mai multe grupe hidroxilice (sau atomi de oxigen) și mai mulți atomi de metal sau nemetal, de exemplu: $Be_3(OH)_3^{3+}$, $ThOOHTh^{5+}$, Zn_2OH^{3+}, $Cr_2O_7^{2-}$ etc. S-au studiat factorii care determină stabilitatea diferitelor tipuri de polihidroxicationi și, în particular, s-a dovedit legătura dintre stabilitatea polihidroxicationilor și unele caracteristici ale cationilor, ca: sarcină, rază și structură electronică.

(J. neorg. himii **8**, nr. 4, apr. 1963, p. 811—816).

Extragerea acidului azotic cu amine. În prezent, aminele se utilizează adeseori drept agenți de extracție pentru acizi și săruri. În cazul extragerii acidului azotic cu trioctilamina, însoțită de formarea dinitratului, repartiția acidului poate fi caracterizată (cu o precizie suficientă pentru scopuri practice) cu ajutorul constantei de echilibru de formare a dinitratului din mononitrat, exprimată în concentrații.

(J. neorg. himii **8**, nr. 4, apr. 1963, p. 990—1 002).

Folosirea compusului complex al trifluorurii de bor cu anisolul pentru obținerea BF_3 gazoase. A fost elaborată o metodă care permite obținerea BF_3 în stare gazoasă dintr-un complex lichid cu anisolul. Cu ajutorul acestei metode, BF_3 poate fi dozat cantitativ. Complexul se obține prin reacția directă din BF_3, pus în libertate de KBF_4, și anisolul, aflat într-o serie de vase spălătoare, prin care se trece succesiv curentul de BF_3. Reacția se realizează la 210°C, în timp de circa 1,5 ore.

(Przemysl Chemiczny, **42**, nr. 4—5, apr.—mai 1963, p. 221—223).

Căi noi de sinteză anorganică. Autorul prezintă unele căi noi de sinteză a compușilor anorganici noi (nemetale și complecși), cu largă utilizare în tehnica modernă (energetică, atomică, aviație supersonică, zboruri cosmice). Se expun condițiile de obținere a diferitelor hidruri simple (hidruri de sodiu, potasiu, aluminiu) și complexe ($LiBH_4$, $NaBH_4$, $LiAlH_4$ etc.) și de stabilizare a acestora.

Sinteza hidrurilor complexe în mediu de dizolvant organic a permis obținerea $Mg(BH_4)_2$, $Ca(BH_4)_2$, $U(AlH_4)_4$, $Ce(AlH_4)_3$ etc. Reacțiile de schimb ale hidrurilor de bor cu sărurile metalelor în soluții apoase permit obținerea unor boruri active cu proprietăți catalitice.

O atenție deosebită se acordă sintezei surselor chimice de oxigen activ—peroxizi, ozonide, acid percloric și perclorați—precum și realizărilor în domeniul compușilor anorganici fluorurați.

În încheiere se citează o serie de domenii de perspectivă ale sintezei compușilor anorganici ai sulfului, capabili de a forma polimeri ciclici și liniari, a carbonil-hidrurilor mixte, a feromagneticilor, semi- și superconductoarelor, a catalizatorilor anorganici, precum și a azoturilor, fosfurilor, carburilor și siliciurilor simple și complexe.

(Vestn. AN SSSR 33, nr. 5, mai 1963, p. 34—39).

Un nou tip de carbonil metalic. Compusul $Rh_6(CO)_{16}$ este primul exemplu cunoscut al unui carbonil metalic hexanuclear. Din analiza cu raze X reiese că structura moleculară a acestui compus constă în atomi de rodiu așezați la vîrfurile unui octaedru; fiecare atom de rodiu este legat printr-un aranjament tetragonal de alți patru atomi de rodiu, două grupe carbonil terminale și doi dintre cei patru carbonili care leagă trei atomi de rodiu. Molecula ar prezenta o simetrie similară metanului.

În afară de faptul că este primul carbonil de metal cunoscut care conține carbonilii legați la trei atomi de metal, $Rh_6(CO)_{16}$ reprezintă și prima excepție de la «regula gazelor inerte» pentru carbonilii de metal polinucleari — întreaga moleculă conținînd doi electroni în exces față de «configurația de xenon» pentru fiecare atom de rodiu.

(Chem. and Engng. News **41**, nr. 15, 15 apr. 1963, p. 64).

Obținerea perxenatului de sodiu. Prin hidroliza hexafluorurii de xenon cu hidroxid de sodiu rezultă un perxenat, compus în care xenonul este octavalent. El se descompune în soluție acidă, dar se dizolvă în apă, cu formarea unei soluții alcaline, puternic oxidante. Sarea se descompune la circa 300°C, formînd xenon și oxigen. Analize preliminare efectuate asupra compusului au sugerat formula $Na_4XeO_6 \cdot xH_2O$. Din titrarea unei soluții de perxenat de sodiu cu iod a reieșit

o putere oxidantă a opt echivalenți de xenon, ceea ce corespunde unei octavalențe. Perxenatul se formează din hexafluorură de xenon prin hidroliză în soluție de hidroxid de sodiu sau trecînd ozon printr-o soluție de NaOH conținînd xenon hexavalent.

(Chem. and Engng. News **41**, nr. 17, 29 apr. 1963, p. 39).

O nouă modificare a siliciului. Siliciul supus la o presiune de circa 160 kbar prezintă o conductibilitate de tip metalic, o greutate specifică de 2,55 g/cm³ și o structură cristalină cubică. Prin încălzirea acestui «siliciu greu» în intervalul 200—600°C, o parte trece în siliciu de formă obișnuită (rețea de tip diamant), iar o parte în siliciu cu rețea hexagonală (tip Wurzit), cu greutatea specifică de 2,33 g/cm³.

(Angew. Chem. Nachr. Chem. Techn. **11**, nr. 8, 21 apr. 1963, p. 137).

Reacția germanaților de calciu cu apa la temperatura camerei. S-au sintetizat germanații de calciu cu compoziția $CaGeO_3$, Ca_2GeO_4 și Ca_3GeO_5 și s-a studiat viteza de descompunere hidrolitică și de hidratare a acestor compuși. Compoziția combinațiilor hidratate nou formate se exprimă prin două faze, cu raportul CaO/GeO_2 de 1,5 și 1,0.

Se arată analogia comportării fizico-chimice la hidratare a silicaților și germanaților de calciu, exprimată prin similitudinea curbelor de descompunere hidrolitică, a curbelor de analiză termodiferențială și a naturii fizice a combinațiilor hidratate.

(J. prikl. himii **36**, nr. 4, 1963, p. 717—724).

Acidul percloric. Acidul percloric anhidru conține peste 63% oxigen activ, care poate fi utilizat în diverse procese de oxidare, atît în industrie cît și în laborator (la electropolizarea metalelor, în cataliză, în chimia analitică, la dezagregarea minereurilor complexe etc.).

După un scurt istoric, se prezintă diferitele forme de existență a acidului percloric, proprietățile hidraților săi și structura lor moleculară, date asupra volatilității acidului percloric, comportarea acestuia ca electrolit și în reacțiile de formare a sărurilor acide.

În continuare se examinează proprietățile anhidridei perclorice, diagrama de fuzibilitate a sistemului $Cl_2O_7—H_2O$, densitatea și viscozitatea sistemului $Cl_2O_7—HClO_4$, căldurile integrale de dizolvare în sistemul $Cl_2O_7—HClO_4$.

În încheiere se fac unele considerații asupra stabilității termice a acidului percloric.

(Usp. himii **32**, nr. 5, 1963, p. 590—616).

Studiul optic al hidraților cristalini ai tetrafluorurii de uraniu. S-au măsurat indicii de refracție și s-au determinat densitățile a doi hidrați cristalini ai UF_4 și UF_4 anhidre, precum și ale unor probe cu conținut diferit de apă, obținute prin deshidratarea hidraților respectivi. S-au trasat spectrele în infraroșu ale acestor probe în domeniul 400—5 000 cm^{-1}. În toate spectrele s-a observat un maximum de absorbție la 405—430 cm^{-1}, atribuit oscilațiilor de valență ν_3 ale legăturii U—F. Pe baza datelor obținute s-a determinat natura legării apei în structura cristalină a hidraților tetrafluorurii de uraniu.

(J. strukt. himii **4**, nr. 3, 1963, p. 387—394).

Cercetări asupra reținerii SO_2 din gaze cu ajutorul cărbunelui activat. S-au efectuat experiențe de reținere a SO_2 din gaze cu ajutorul cărbunelui activat. S-a stabilit că circa 23% din SO_2 conținut în gaze se oxidează la SO_3, iar restul se reține prin adsorbție. Cercetările au fost efectuate într-o coloană completă cu cărbune activat, prin care s-a trecut un amestec de N_2, O_2 și SO_2. S-a cercetat, de asemenea, adsorbția SO_2 pur la probe de cărbune avînd granulații și suprafețe specifice de adsorbție diferite.

(Przemysl Chemiczny **42**, nr. 4—5, apr.—mai 1963, p. 209—212).

Influența temperaturii asupra vitezei de formare a metafosfatului de sodiu din pirofosfat acid de sodiu.

(Przemysl Chemiczny **42**, nr. 4—5, apr.—mai 1963, p. 212—214).

Clorurarea aluminiului.

(Rudy i metale niezelazne nr. 3, mart. 1963, p. 90—94).

Separarea metalelor alcaline cu rășini schimbătoare de ioni. Nota IV. Efectul fenolului în amestecul de eluanți.

(Annali di Chimica **53**, nr. 4, apr. 1963, p. 395—406).

Reacțiile hidrolitice ale S_2O în mediu omogen.

(Canad. J. Chem. **41**, nr. 4, apr. 1963, p. 898—902).

industrie anorganică

Obținerea carbonaților de sodiu și potasiu din clorurile respective. Se descriu cercetările asupra unui nou proces de schimb ionic pentru caustificarea clorurilor de potasiu și de sodiu cu o soluție concentrată de hidroxid de calciu în mediu fenolic, folosind rășini schimbătoare de cationi. Examinîndu-se comparativ cele două căi de schimb ionic — schimbul anionic și schimbul cationic — se ajunge la concluzia că folosirea schimbătorilor de anioni, cum a fost sugerată de către unii specialiști, duce la rezultate mai puțin avantajoase decît metoda schimbului cationic, propusă de autori.

Soluțiile fenolice de hidroxid alcalin obținute în etapa de schimb ionic sînt convertite cu ajutorul bioxidului de carbon în soluții de bicarbonat; concomitent sînt descompuși fenoxizii prezenți.

Fenolul separat este recuperat prin extracție cu dizolvanți, iar soluțiile sînt concentrate cu ajutorul metodei «transferului de apă». Există două cicluri de transfer de apă: unul pentru deshidratarea soluțiilor de bicarbonați și altul pentru concentrarea efluentului pentru schimbul ionic (care conține clorura de calciu formată și clorura de metal alcalin nereacționată).

Se indică fluxul tehnologic și se discută avantajele economice ale procesului.

(The Ind. Chem. **39**, nr. 5, mai 1963, p. 246—254).

Oxid de aluminiu transparent. S-a obținut o formă microcristalină de oxid de aluminiu transparent, înrudit ca structură cu rubinele și safirele, prezentînd însă o stabilitate mai ridicată la acțiunea temperaturilor. Materialul, denumit comercial «Lucalox», se prepară în prezența unor mici cantități de oxid de magneziu. Din Lucalox se confecționează plăci, tije, creuzete etc.

(Angew. Chem. Nachr. Chem. Techn. **11**, nr. 8, 21 apr. 1963, p. 138).

Fibră ceramică. De curînd se produce o nouă fibră ceramică, denumită «Fiberfrax». Fabricarea acestei fibre constă în prepararea unui amestec intim de alumină de înaltă puritate, silice și agenți modificanți, ca, de exemplu, boraxul. Amestecul este topit într-un cuptor electric și apoi filat cu ajutorul unor jeturi de vapori de apă și al unor filiere rotative. Această fibră poate fi utilizată sub formă de țesături, de hîrtie, de cabluri, de filamente; de asemenea poate avea întrebuințare ca material de umplutură într-un mare număr de produse: culori, obiecte turnate, carton etc.

(Ind. chim. **50**, nr. 4, apr. 1963, p. 167).

metale neferoase și rare

Prăjirea aglomerantă a concentratelor plumboase pe o mașină de aglomerare cu insuflare de aer de jos, recircularea gazelor și utilizarea oxigenului. Articolul prezintă avantajele tehnologice obținute în urma suflării aerului de jos, care au permis să se intensifice procesul de aglomerare și să crească gradul de combustie specifică a sulfului. Efectul economic cel mai ridicat s-a realizat folosind recircularea gazelor în două trepte. Prin îmbogățirea aerului cu oxigen în fazele de recirculare a gazelor s-a reușit, la un consum relativ mic de oxigen (50 $Nm^3/m^2.h$), să se intensifice procesul de ardere pînă la nivelul procesului fără recirculare și să se obțină gaze cu un conținut de 8,5% SO_2.

(Țvet. met. **36**, nr. 4, apr. 1963, p. 27).

Prelucrarea prafurilor de convertizor cu extragerea reniului. În cazul concentratelor cuproase cu conținut de reniu, în urma convertizării, reniul se regăsește practic total în prafurile volatile. S-a studiat prelucrarea hidrometalurgică a deșeurilor

prin: leşierea cu sodă a prafurilor din cicloane, cu trecerea reniului în soluţie cu un randament de peste 83%; leşierea acidă a prafurilor din filtre electrice uscate, cu o trecere în soluţie de 91% Re, pînă la 97% Zn, de 84% Cd, de circa 80% Cu; leşierea nămolurilor din filtrul electric umed.

(Ţvet. met. **36**, nr. 4, apr. 1963, p. 83).

Un nou aliaj termostabil. Un nou aliaj termostabil, numit comercial T—111, a fost obţinut pe bază de tantal-wolfram-hafniu. Noul aliaj prezintă o rezistenţă ridicată într-un interval de temperaturi cuprins între aproximativ 0°K şi pînă peste 1 900 °K. Aliajul T—111 se poate prelucra relativ uşor, poate fi sudat şi prelucrat la rece. El are aplicaţii în tehnica reactoarelor nucleare şi a rachetelor.

(Angew. Chem. Nachr. Chem. Techn. **11**, nr. 8, 21 apr. 1963, p. 138).

Prăjirea în pat fluidizat a sulfurii de zinc. S-a studiat prăjirea în pat fluidizat a unui concentrat zincos conţinînd: Zn—47,78%, Fe—9,42%, Pb—1,65%, Cd—0,31%, Sb—0,01%, As—0,20%, S_{total}—32,55%, Cu—0,77%. Fluidizarea s-a efectuat folosind două regimuri de temperatură: 940—950°C şi 1 050—1 100°C. S-a stabilit că procedeul intensiv (la temperaturi mai înalte), deşi este legat de anumite dificultăţi tehnologice, duce la o productivitate mai ridicată a cuptorului (14—19 t/m²/24 h) şi la o recuperare mai completă a metalelor neferoase şi rare din concentratul zincos.

(Chemický Průmysl, **13**, nr. 4, apr. 1963, p. 193—195).

chimie fizică

Aplicarea analizei curbei concentraţie — densitate la cercetarea structurii soluţiilor apoase de electroliţi. Densitatea soluţiilor apoase de concentraţie mare ale electroliţilor tari, care nu formează complecşi, poate fi exprimată prin formula empirică: $s = \rho_0 + \alpha + \gamma c - \beta c \ln c$, valabilă pentru un domeniu larg de concentraţie şi temperatură. Constantele α, β, γ depind de calitatea electrolitului şi de temperatură. Se indică valorile lor pentru soluţiile apoase de halogenuri alcaline, hidroxid de sodiu şi hidroxid de potasiu la 0, 25 şi 50°C. S-a constatat că, la toate temperaturile cercetate, constantele β şi γ sînt formate aditiv din valorile parţiale ale ionilor.

Pentru structura soluţiilor apoase de electroliţi de concentraţie mare se propune o reprezentare folosindu-se un model simplificat, care să permită calculele legate de aceasta. Datorită consideraţiilor şi calculelor bazate pe acest model, cele trei constante din formula empirică menţionată au căpătat o interpretare fizică.

Constanta α caracterizează compactitatea ionilor hidrataţi din soluţie, iar constanta β, schimbările de densitate a apei în vecinătatea ionilor.

Pe baza modelului propus şi a formulei empirice folosite s-a calculat numărul de molecule coordinate, precum şi repartiţia densităţii moleculelor de apă în jurul ionilor, la diferiţi ioni de halogeni sau de metale alcaline, la 0, 25 şi 50°C.

(Acta Chim. Hung. **37**. nr. 1, ian. 1963, p. 87—116).

Interacţiunea moleculară la substanţe organice în soluţii apoase. V. Măsurarea densităţii soluţiilor apoase ale neelectroliţilor.

(Annali di Chimica **53**, nr. 5, mai 1963, p. 605—619).

Structura intermoleculară şi unele proprietăţi electrofizice ale alcoolului polivinilic.

(Dokl. AN SSSR **150**, nr. 4, iun. 1963, p. 833—835).

Transportul de materie în corpuri solide metalice.

(Angew. Chemie **75**, nr. 7, 7 apr. 1963, p. 309—322).

Permeabilitatea membranelor de ioniţi faţă de apa uşoară şi grea.

(Dokl. AN SSSR **150**, nr. 4, iun. 1963, p. 842—844).

Silicagelurile care manifestă proprietăţi de adsorbţie specifică.

(Przemysl Chemiczny **42**, nr. 4—5. apr.—mai 1963, p. 199).

radiochimie

Produsele de radioliză γ a acetonei lichide. Prin radioliza γ a acetonei lichide s-au obţinut, pe lîngă produsele cunoscute: CH_4, H_2, CO şi C_2H_6, şi o serie de combinaţii cu oxigen: formaldehidă, acetaldehidă, diacetil, acetonil-acetonă, diaceton-alcool, apoi, probabil, metil-etil-cetonă, metil-izobutil-cetonă, metanol, etanol, izopropanol, pinacol, acetil-acetonă, glicol, propandiol-(1,2), butandiol-(2,3), acid acetic şi acid oxalic. Formarea lor rezultă din radicalii $\dot{H}$, $\dot{C}H_3$, $\dot{C}H_3CO$ şi $CH_3C\dot{O}CH_2$.

(Angew. Chem. Nachr. Chem. Techn. **11**, nr. 10, 21 mai 1963, p. 178).

Radioliza amestecurilor de HCl—HBr.

(Canad. J. Chem. **41**, nr. 5, mai 1963, p. 1 104—1 112).

Polimerizarea în emulsie a monomerilor vinilici sub influenţa radiaţiilor ionizante.

(Angew. Chemie, **75**, nr. 7, 7 apr. 1963, p. 330—342).

Studiul produşilor radicalici primari de radioliză a alcoolului polivinilic prin metoda REP.

(Dokl. AN SSSR **150**, nr. 4, iun. 1963, p. 809—812).

Studii radiochimice asupra fisiunii multiple a uraniului. IV. Determinarea randamentului de fisiune a izotopului ^{67}Cu.

(Kernenergie **6**, nr. 5, mai 1963, p. 225—228).

Unele probleme ale tehnologiei chimico-nucleare.

(Przemysl Chemiczny **42**, nr. 5, apr.—mai 1963, p. 202—206).

cinetică şi cataliză

Cercetări cinetice asupra hidrogenării *cis*-butenei într-un microreactor. Hidrogenarea *cis*-butenei într-un microreactor continuu a fost cercetată în condiţii izotermice la 130, 150 şi 165°C şi la presiunea atmosferică. Au fost determinate ecuaţia vitezei de reacţie şi energia de activare a reacţiei.

(Magyar Kém. Folyóirat **69**, nr. 5, 1963, p. 203—206).

Hidrogenarea catalitică şi hidrogenoliza compuşilor furanici. Autorii arată că studiul hidrogenării catalitice a compuşilor furanici permite elaborarea unor noi metode simple de sinteză a compuşilor din seria alifatică, heterociclică şi carbociclică şi care au avantajul accesibilităţii compuşilor furanici iniţiali.

Se prezintă parametrii de hidrogenare ai α-alchil- şi alchenil-furanilor, precum şi ai compuşilor furanici care conţin în catena laterală o grupă carbonilică, o legătură dublă şi o grupă carbonilică sau o grupă hidroxilică şi o grupă aminică. Se apreciază că elaborarea unor metode industriale perfecţionate de obţinere a furfurolului din materii prime pentozanice va asigura condiţiile de bază pentru dezvoltarea sintezelor organice pe baza compuşilor furanici.

(Usp. himii **32**, nr. 6, 1963, p. 707—736).

Cinetica descompunerii peroxidului de acetonă trimer prin cataliză acidă. Peroxidul de acetonă dimer şi cel trimer explodează violent la lovire, dar sînt foarte stabili în soluţie de dizolvanţi organici. În prezenţa unor acizi tari, aceşti peroxizi se descompun repede, din care cauză cinetica descompunerii peroxidului de acetonă în soluţie nu a putut fi studiată.

În această lucrare se prezintă cercetările referitoare la cinetica descompunerii catalizate de acidul sulfuric a peroxidului de acetonă trimer în acid acetic.

Pe cale iodometrică şi cromatografie de gaze s-a arătat că o moleculă de peroxid de acetonă trimer se descompune în prezenţa acidului sulfuric în trei molecule de acetonă şi acid peroxiacetic.

Viteza reacţiei satisface ecuaţia de ordinul întîi cu o scurtă perioadă de inducţie. Reprezentarea log k în funcţie de aciditatea H_0 este o linie dreaptă.

La o concentrație mare de peroxid de acetonă trimer acidul peroxiacetic nu se formează cantitativ, probabil din cauza transformării lui în peroxid de acetil.

(Bull. Chem. Soc. Japan **36**, nr. 4, apr. 1963, p. 419–422).

Influența presiunii asupra perioadei de inducție a oxidării polipropenei. Acest proces este analizat între 110 și 130°C și pînă la presiuni de 95 at. S-a dovedit că la sfîrșitul perioadei de inducție toată cantitatea de oxigen absorbită este conținută în polipropena izotactică sub formă de grupe peroxidice.

Calculele cinetice au arătat că viteza de oxidare a acestui polimer este proporțională cu rădăcina pătrată a presiunii parțiale a oxigenului.

(Kin. i kataliz. **4**, nr. 2, apr. 1963, p. 214).

Rolul oxigenului adsorbit în cursul activării și dezactivării termice a negrului de platină. Variația activității catalitice a metalelor după calcinarea lor se datorează atît schimbării dimensiunilor cristalelor cît și mărimii structurii și compoziției chimice a suprafeței.

Studiind influența tratamentului termic în atmosferă de azot și oxigen asupra proprietăților catalitice și de suprafață ale negrului de platină, autorii au reușit să stabilească rolul oxigenului adsorbit în timpul procesului de calcinare. Astfel, s-a dovedit că adsorbția oxigenului constituie cauza principală a dezactivării acestui catalizator în reacția de descompunere a apei oxigenate.

(Kin. i kataliz. **4**, nr. 2, apr. 1963, p. 221).

Transfer de materie în fază lichidă spre o suprafață catalitică. Se studiază problema catalizei eterogene a unei reacții care are loc în fază lichidă, între o componentă a fazei lichide și un gaz cu solubilitate mijlocie. În continuare se determină integrala ecuației diferențiale a transferului de masă spre suprafața catalitică; ecuațiile rezultate sînt aplicate la studiul problemei unui reactor umplut cu catalizator. În final se examinează problema determinării pe cale experimentală a constantei cinetice de suprafață.

(Chimica Industria **45**, nr. 4, 1963, p. 441–444).

Fabricarea catalizatorilor Ziegler solubili în hidrocarburi pentru hidrogenarea alchenelor. Acești catalizatori sînt trialchil-Al/tetraalchil-titanați, dizolvați în heptan sau toluen. Combinațiile de Ti pot fi înlocuite cu derivați de Co(I + II), Cr(III), Fe(III), Mn(II+III), Mo(VI), Ni(II), Pd(II), Ru(III) și Zr(IV), de exemplu, ca acetil-acetonați. Halogenurile metalelor de tranziție, fiind insolubile, nu sînt adecvate.

Fabricarea catalizatorilor se realizează în condiții blînde: 25–50°C, circa 2,4–2,7 kg/cm².

Cu ajutorul catalizatorilor Ziegler se pot hidrogena ciclohexena, *n*-octena-(1), 2-metilbutena-(2), pentena-(2), tetrametiletena, stilbenul. Derivații acetilenei sînt parțial ciclizați, parțial reduși; esterii, aldehidele, cetonele și nitrilii împiedică reducerea.

(Angew. Chem. Nachr. Chem. Techn. **11**, nr. 10, 21 mai 1963, p. 178).

Studiul cineticii și catalizei reacției de esterificare a fenolului cu oxiclorura de fosfor. Studiind cinetica reacției de esterificare a fenolului cu oxiclorura de fosfor, în prezență și în absență de catalizatori (cloruri ale metalelor din grupa 1 și 2 a sistemului periodic), autorii au determinat constantele de viteză, stabilind că reacția aceasta este de ordinul doi.

În privința activității lor catalitice în această reacție, clorurile metalelor din prima grupă a sistemului periodic au următoarea succesiune: LiCl > RbCl > CsCl > KCl > NaCl, pe cînd cele din grupa a doua: $SrCl_2 > CaCl_2 > BaCl_2$.

Pe baza studiului catalitic s-a propus un mecanism al acestei reacții.

(J. obș. himii, **33**, nr. 4, apr. 1963, p. 1 280–1285).

Mecanismul de redistribuire catalitică a hidrogenului în hidrocarburile ciclice nesaturate. Se prezintă succint concepțiile asupra acestui proces, ca o combinare a reacțiilor de dehidrogenare și hidrogenare, precum și schema transferului intermolecular direct al atomilor de hidrogen. În continuare se prezintă date noi asupra transformărilor hidrocarburilor ciclice cu șase atomi de carbon pe pelicule de paladiu și platină.

Se discută sub acest aspect variația activității catalitice în funcție de capacitatea metalului de a absorbi hidrogen. În încheiere se relevă particularitățile redistribuirii hidrogenului pe catalizatori oxidici și alumino-silicatici.

(Usp. himii **32**, nr. 4, apr. 1963, p. 433–456).

Cataliza unor reacții în fază solidă.

(Magyár Kém. Folyóirat, **69**, nr. 5, mai 1963, p. 210–217).

procese și aparate

Comportarea presetupelor din fluoroplast-4 la presiune înaltă. S-a studiat posibilitatea folosirii fluoroplastului-4 pentru confecționarea presetupelor, pentru compresoarele de presiune înaltă și foarte înaltă din industria chimică. Încercarea presetupelor s-a efectuat la o presiune a gazului (etilenă) de 750 kgf/cm² și la o viteză a pistonului de 1 m/s.

Cercetările au arătat că presetupele din fluoroplast-4 au o durată de funcționare de 2 500 ore, la o cădere de presiune constantă de 750 kgf/cm². Consumul de lubrifiant (glicerină) nu depășește 3 g/100 m² gresați. Scurgerea maximă a gazului nu depășește 1,4 l/h sau $0{,}55 \cdot 10^{-3}\%$ din productivitatea compresorului. Pierderea maximă de energie pentru frecare nu depășește 0,5 kW.

Se fac o serie de recomandări privind montajul, deservirea și gresarea acestor presetupe.

(Him. mașinostroienie nr. 2, mart.–apr. 1963, p. 17–20).

Separator pentru suspensii greu filtrabile. Se prezintă rezultatele cercetării unui separator cu talere pentru suspensiile microdisperse greu filtrabile. Se indică modul de funcționare a aparatului și parametrii studiați (turația capului separatorului, durata procesului de separare, temperatura suspensiei și lichidului-tampon introduse, lățimea și grosimea diafragmei).

Rezultatele obținute arată că separatorul prezentat funcționează stabil într-un interval larg de variație a parametrilor cercetați, putînd fi aplicat în industrie.

(Him. mașinostroienie nr. 2, mart.–apr. 1963, p. 1–2).

Influența pulsațiilor asupra funcționării coloanelor cu umplutură.

(Him. mașinostroienie nr. 2, mart.–apr. 1963, p. 14–17).

Celule cu mercur pentru clor și alcalii.

(Chem. Engng. Progress **59**, nr. 4, apr. 1963, p. 77–80).

Aplicarea unor tipuri de cărbuni impregnați cu material de construcție în industria de mașini și aparate chimice.

(Magyar Kém. Lapja **18**, nr. 5, mai 1963, p. 218–224).

Hidrocicloane pentru abrazivi și temperaturi înalte.

(Chem. Engng. Progress **59**, nr. 4, apr. 1963, p. 87–90).

electrochimie

Fabricarea electrochimică pe scară industrială a apei oxigenate. Pentru fabricarea apei oxigenate prin electroliza acidului sulfuric se pot construi în prezent celule care să funcționeze cu intensități de curent de 5 000–10 000 A. Acest progres a fost posibil, între altele, datorită construirii tuburilor-diafragmă, foarte subțiri și foarte lungi, din porțelan poros, cum și sîrmei speciale cu miez de argint acoperit cu platină, din care se confecționează anodul. În modul acesta consumul de energie electrică a putut fi redus cu circa 35%, iar consumul de abur, cu circa 30%, față de procedeele anterioare.

(Chem. Ing. Techn. **35**, nr. 5, mai 1963, p. 389).

Obținerea aldehidei salicilice pe cale electrolitică. Aldehida salicilică poate fi obținută prin reducerea pe cale electrolitică a acidului salicilic folosind un catod rotativ amalgamat și un anod cilindric perforat din plumb sau un aliaj de plumb. Acidul salicilic este introdus în celula electrolitică ca salicilat de sodiu. Electrolitul este format dintr-o soluție apoasă de sulfat de sodiu sau clorură de sodiu, în prezență de acid boric.

Pentru fixarea aldehidei salicilice formate în timpul reducerii se adaugă bisulfit de sodiu în electrolit. Procesul descris demonstrează avantajele reducerii electroorganice față de metodele de reducere chimică obișnuite, anume randamente cu mult mai bune, operații mai simple și o reducere a prețului de producție.

(Ind. Chem. **39**, nr. 5, mai 1963, p. 238–241).

Electrochimia semiconductoarelor. Se discută sistemul semiconductor–electrolit la echilibru, cinetica reacţiilor electrodice, decaparea chimică şi utilizarea metodelor electrochimice pentru tratarea suprafeţelor semiconductoarelor în cercetările fizico-chimice şi la fabricarea dispozitivelor cu semiconductoare.

(Usp. himii **32**, nr. 4, apr. 1963, p. 470–500).

Un nou tip de celulă pentru producerea electrolitică a iodoformului. S-a construit o celulă pentru producerea electrolitică a iodoformului prevăzută cu un anod de bioxid de plumb, menit să înlocuiască anozii de platină sau de grafit, folosiţi în mod obişnuit în acest proces. Faţă de anozii de platină, care sînt scumpi, şi faţă de cei de plumb, care impurifică produsul, folosirea anozilor de grafit prezintă o serie de avantaje economice şi tehnice.

(Journ. of the Electrochem. Soc. nr. 4, apr. 1963, p. 294–297).

Sinteza electrochimică a alchililor metalici.

(Chem. Ing. Techn. **35**, nr. 5, mai 1963, p. 325–336).

chimie organică

Spectrele de masă ale eterilor fenilmetilici. Fragmentarea unui eter fenilmetilic sub şoc electronic se produce în mod obişnuit prin ruperea uneia dintre legăturile C–O, pentru a da ioni. Cînd însă ionul rezultat din rupere este capabil să formeze o structură chinoidă stabilă, nu se mai produce ruperea celeilalte legături eterice. În cazurile cînd are loc ruperea legăturii între nucleul aromatic şi atomul de oxigen se produce totdeauna o transpoziţie a unui atom de hidrogen cu eliminarea unei molecule de formaldehidă, de preferinţă cu eliminarea întregului radical metoxil.

Lucrarea a fost efectuată cu un spectrometru de masă «Atlas CH4» folosind explorare magnetică. Temperatura sursei de ioni a fost de 250°C, şi temperatura din interior de 200°C.

(Australian J. Chem. **16**, nr. 2, apr. 1963, p. 219–224).

Prepararea membranelor schimbătoare de ioni prin metoda pastei. Introducerea grupelor schimbătoare de ioni în membrane de bază preparate în prealabil este, din punct de vedere practic, metoda cea mai corespunzătoare pentru prepararea membranelor schimbătoare de ioni. Se propune o nouă metodă pentru asemenea membrane, numită «metoda pastei». Pastele preparate din stiren–divinilbenzen–dioctilftalat–pulbere de policlorură de vinil–peroxid de benzoil, sau din 2-metil-5-vinilpiridină–stiren–divinilbenzen–dioctilftalat–pulbere de policlorură de vinil–peroxid de benzoil sînt depuse pe un suport de «Teviron» şi presate la cald, după care se introduc grupele schimbătoare de ioni. În acest scop pasta cu prima compoziţie este sulfonată cu acid sulfuric 98% sau clorometilată cu eter clorometilmetilic – clorură stanică – tetraclorură de carbon şi apoi cuaternizată cu o soluţie apoasă de trimetilamină. Pasta cu compoziţia a doua este cuaternizată cu o soluţie de iodură de metil în eter de petrol. Membranele schimbătoare de ioni astfel preparate au excelente proprietăţi electrochimice, mecanice şi dimensionale.

(Bull. Chem. Soc. Japan **36**, nr. 4, apr. 1963, p. 361–366).

Studiul structurii izo- şi tereftalaţilor prin metoda momentelor electrice. S-au măsurat momentele electrice în benzen, la 25°C, ale unei serii de izo- şi tereftalaţi de tipul $C_6H_4(COOR_2)$, unde R = CH_3, C_2H_5, n-C_3H_7, n-C_4H_9, n-C_5H_{11}, n-C_6H_{13}, n-C_7H_{15}, n-C_8H_{17} şi izo-C_8H_{17}.

S-a arătat că momentele electrice ale acestor combinaţii nu depind practic de lungimea radicalilor alchilici. S-a tras concluzia asupra absenţei rotaţiei grupelor COOR în izo- şi tereftalaţi. Pe baza comparării valorilor experimentale ale momentelor electrice cu cele calculate s-au stabilit configuraţiile cele mai probabile ale moleculelor.

(J. strukt. himii **4**, nr. 3, mart. 1963, p. 368–371).

Oxidarea toluenului cu oxigen în coloane de barbotare. Lucrarea prezintă rezultatele studiului cineticii de oxidare a toluenului cu oxigen la acid benzoic în coloane de barbotare cu funcţionare continuă. Ca iniţiator s-au folosit ciclohexanona şi acetatul de cobalt, iar ca mediu de reacţie – acidul acetic.

S-a lucrat la presiune normală şi la temperatura de 91–93°C.

Evacuarea continuă a apei de reacţie din reactor a permis eliminarea acumulării ei în amestecul de reacţie (care frînează procesul de oxidare, iar în unele cazuri îl opreşte complet) şi realizarea procesului în mod continuu.

În aceste condiţii este posibilă obţinerea concomitentă a acizilor benzoic şi adipic de mare puritate, cu un randament de peste 90%.

(Vestn. VUZ, Himiia i him. tehnologhiia **6**, nr. 1, ian. 1963, p. 125–127).

Obţinerea acetatului de vinil din acetilenă diluată. Se prezintă un studiu asupra obţinerii acetatului de vinil din acetilena conţinută în gazele brute de la electrocracarea produselor petroliere lichide, a gudroanelor de şist şi fracţiunilor lor. Procesul de sinteză a acetatului de vinil din acetilenă de concentraţie scăzută (25–35%) s-a realizat în fază lichidă, utilizînd un exces de acid acetic. Drept catalizator s-a utilizat fosfat acid de mercur.

Se prezintă schema instalaţiei de laborator pentru sinteza acetatului de vinil. Rezultatele cercetării au arătat că este posibilă o conversie de pînă la 90% a acetilenei la acetat de vinil şi acetat de etiliden, la o singură trecere a gazului. Cercetările efectuate pot servi ca bază pentru studiul aprofundat al acestui procedeu, care permite simplificarea schemei tehnologice de fabricare a acetilenei pentru industria chimică şi micşorarea apreciabilă a investiţiilor şi consumurilor specifice de materii prime şi utilităţi.

(J. prikl. himii **36**, nr. 4, apr. 1963, p. 886–889).

Un nou tip de anion octaedric complex. Recent a fost descoperit un nou tip de anion octaedric complex, avînd formula generală $[TiF_5 \cdot ROH]^-$ (în care R reprezintă o grupă alchil). Complecşii au următoarea configuraţie spaţială: o moleculă de dizolvant (sau de bază) şi un atom de fluor aşezaţi axial, cuprinzînd între ele atomul de titan şi patru atomi de fluor aşezaţi ecuatorial, coordinaţi cu titanul. Noul ion complex a fost descoperit în urma reacţiei dintre tetrafluorura de titan şi di-n-propilamoniu hexafluotitanat în etanol absolut.

(Chem. and Engng. News **41**, nr. 13, 8 apr. 1963, p. 40–41).

Reducerea combinaţiilor organice cu amalgam de sodiu. În unele unităţi mari de producţie se cuplează electroliza clorurilor alcaline cu reducerea cu amalgam de sodiu. Spre deosebire de reducerea electrolitică directă a substanţelor organice, care în majoritatea cazurilor are loc în celulele cu difragmă, procedeul cu amalgam decurge în două trepte, şi anume: în prima treaptă, prin electroliza clorurii de sodiu (utilizînd drept catod mercurul) se obţine amalgamul de sodiu, cu care se reduc combinaţiile organice în a doua treaptă. Avantajul procedeului constă în manipularea uşoară a catodului reductor şi în posibilitatea de a varia în limite largi condiţiile de reacţie. Dintre aplicaţiile pe scară industrială se menţionează: reducerea nitro- şi nitrozo-derivaţilor; adiţia hidrogenului la dublele legături C=O şi C=C; scindarea prin hidrogenare a legăturilor S–S din disulfuri, cu formarea mercaptidelor de sodiu; dehalogenarea alcanilor fluoruraţi şi scindarea reductivă a grupelor sulfonice din combinaţiile organice.

(Chem. Ing. Techn. **35**, nr. 5, mai 1963, p. 336).

Bis-(pentafluoranilin)-tetraclor-titan (IV). Recent s-a preparat pentafluoranilina, care este o bază foarte slabă şi ar fi de aşteptat să aibă proprietăţi de donor slabe. Totuşi, făcînd să reactiveze un uşor exces de tetraclorură de titan cu pentafluoranilină la cald, s-a putut obţine o substanţă cristalină, portocalie, tetracloro-bis (pentafluoranilin)-tetraclor-titan(I), $(C_6F_5NH_2)_2TiCl_4$. Compusul se topeşte la 185–190°C şi sublimează neschimbat la presiunea atmosferică, la circa 240°C. Se dizolvă în acetonă şi cloroform şi este puţin solubil în eter. În atmosferă se descompune repede; hidrolizează cu apa dînd pentafluoranilină.

Stabilitatea termică este mare şi este posibil ca la formarea aductului să participe şi orbitalii π ai inelului aromatic.

(Chem. and Ind. **15**, nr. 4, apr. 1963, p. 613).

Sulfonarea toluenului la temperaturi joase. Efectuînd reacţia de sulfonare a toluenului între +10 şi –80°C cu diferiţi agenţi

de sulfonare (trioxid de sulf, acid clorsulfonic și amestecurile acestuia cu trioxid de sulf și acid sulfuric), autorii au constatat că cantitățile de acid *p*-toluen-sulfonic din amestecul rezultat de acizi monosulfonici depind de temperatura și activitatea agentului de sulfonare.

Astfel, cantitatea de izomer para descrește o dată cu scăderea temperaturii, iar pentru o aceeași temperatură descrește rea are loc în raport cu agentul de sulfonare folosit, după următoarea ordine: $SO_3 > HSO_3Cl > H_2SO_4$.

(J. obș. himii **33**, nr. 4, apr. 1963, p. 1 082–1 085).

Sinteza hidroperoxizilor halogenderivațilori zopropilbenzenului și viteza lor de descompunere termică în mediu de α-metilstiren. Sintetizînd hidroperoxizii parahalogenderivaților izopropilbenzenului prin oxidarea halogenderivaților respectivi autorii au dovedit structura acestora prin descompunerea lor termică la parahalogenfenolii corespunzători.

Studiul vitezei de descompunere a acestor hidroperoxizi în mediu de α-metilstiren a arătat că halogenii și grupa nitro în poziția para accelerează această descompunere, efectul lor descrescînd în următoarea ordine: $NO_2 > Cl > Br > J > H$.

(J. obș. him. **33**, nr. 4, apr. 1963, p. 1 360–1 363).

Acțiunea nichelului Raney asupra combinațiilor organo-silicice ale tiofenului. Experiențele efectuate au arătat că prin acțiunea nichelului Raney asupra derivaților organo-silicici ai tiofenului se rupe legătura C–S, obținîndu-se derivații alifatici corespunzători.

Introducerea atomilor de siliciu în poziția α a nucleului tiofenic mărește stabilitatea acestuia față de nichelul Raney.

Derivații organo-silicici ai tiofenului au fost obținuți prin acțiunea halogenalchilsilanilor asupra derivaților de litiu ai tiofenului.

(J. obș. himii. **33**, nr. 4, apr. 1963, p. 1 251–1 255).

Tetrafluoretenă din tetrafluormetan. Un arc electric de înaltă intensitate a fost folosit pentru a produce tetrafluoretenă (randament 64%) din tetrafluormetan. Arcul, putînd produce temperaturi cuprinse între 4 000 și 5 000°K, este format între electrozi de cărbune. Condițiile experimentale erau: puterea 25 kW, viteza de curgere a reactantului 25 ml/s și presiunea în reactor 0,5 at.

(Chem. and Engng. News. **41**, nr. 16, 22 apr. 1963, p. 35).

Alchilarea catalitică a anilinei cu etanol. Studiul este consacrat alegerii catalizatorului optim de alchilare a grupei amino a anilinei cu etanol, precum și condițiilor de acțiune a acestuia.

Cercetările efectuate au arătat că silicatul de aluminiu cu un adaos de 5% Al_2O_3 constituie catalizatorul cel mai activ. În prezența lui, transformarea anilinei în etil- și dietilanilină are loc cu un randament de 93,3%, raportat la anilina inițial introdusă în reacție. Catalizatorul folosit își menține activitatea neschimbată timp de 33 ore. Ceilalți parametri ai reacției sînt următorii: temperatura = 330°C, viteza volumetrică = 0,225 ore^{-1}, raportul molar anilină:etanol = 1:2,1.

Etil- și dietilanilinele obținute au fost purificate prin distilarea fracționată. Se prezintă constantele fizice și derivații acestor compuși, care au servit la caracterizarea lor.

(J. prikl. himii **36**, nr. 4, apr. 1963, p. 856–859).

Un studiu al reacției ozonului cu alchene, în fază de vapori în prezența și absența oxigenului molecular. Reacțiile ozonului cu alchene în fază de vapori au importanță pentru chimia purificării aerului. Aceste reacții sînt complexe și încă nu sînt complet lămurite. În acest studiu au fost determinate vitezele relative ale reacției ozonului cu un număr de alchene în fază de vapori, în prezență și absență de oxigen molecular. În absența oxigenului, vitezele de reacție par să urmeze o tendință electrofilă, deși unele abateri observate în prezența oxigenului par să se mențină la aceeași mărime.

Raportul alchene: ozon consumat este egal cu 1 în absența oxigenului și variază de la 1,4 la 2 în prezența acestuia. S-a arătat că în prezența oxigenului molecular au loc simultan două reacții, și anume atacul ozonului la dubla legătură C=C și atacul oxigenului în poziția alilică a alchenei.

(Canad. J. Chem. **41**, nr. 4, apr. 1963, p. 913–925).

Izoftalatul de dietilhexil utilizat ca plastifiant pentru policlorura de vinil. Ftalatul de di-(2-etilhexil), denumit în mod curent ftalat de dioctil, este unul dintre cei mai utilizați plastifianți, pentru polimerii vinilici și, în primul rînd, pentru policlorura de vinil.

În urma cercetărilor efectuate s-a constatat că proprietățile amestecurilor de policlorură de vinil plastifiate cu izoftalat de dioctil se aseamănă în multe privințe cu proprietățile amestecurilor pe bază de ftalat de dioctil. De asemenea, s-a găsit că în cazul pastelor preparate cu izoftalat de dioctil valorile vîscozităților prezintă o stabilitate mai bună decît pastele care conțin ftalat de dioctil. În afară de aceasta, izoftalatul de dioctil poate fi utilizat, în proporție de 1:1, ca adaos la adipatul și la sebacatul de dioctil, fără ca aceste tipuri de plastifianți, rezistenți la frig, să sufere o scădere sensibilă a rezistenței.

Încercările efectuate pînă în prezent au dus la concluzia că izoftalatul de dioctil prezintă însușiri remarcabile, astfel încît va putea fi utilizat pe scară largă în domeniul plastifierii polimerilor vinilici.

(Plaste und Kautschuk **10**, nr. 4, apr. 1963, p. 205).

O nouă metodă de sinteză a acetalilor asimetrici.

(Izv. AN SSSR, Otd. him. n. nr. 5, mai 1963, p. 922–923).

Studii asupra complecșilor de dibenzofurani.

(Svensk Kemisk Tidskrift **75**, nr. 4, apr. 1963, p. 184–194).

industrie organică

Hidroxietil-lactamidă. S-a pus la punct fabricarea pe scară industrială a hidroxietil-lactamidei, un produs interesant, care combină proprietățile unui glicol cu acelea ale unei amide secundare.

Printre aplicațiile posibile se numără și folosirea sa ca intermediar pentru insecticide și pentru agenți activi de suprafață.

(Chem. Prod. and Aerosol News **26**, nr. 4, apr. 1963, p. 59).

Obținerea monogliceridelor din grăsimi naturale. Randamentele în monogliceride la glicerolizăîn piridină depind de durată și temperatură, precum și de cantitatea de catalizator, glicerină și dizolvant. Cînd raportul grăsime: glicerină: piridină: carbonat acid de sodiu este potrivit la 1:2:5:0,025–0,05 randamentele realizate pot atinge 90%.

(Fette, Seifen, Anstr. **65**, nr. 4, apr. 1963, p. 275–277).

Derivați ai indenului. S-a pus la punct fabricarea pe scară industrială a unui număr de derivați ai indenului, care pot avea aplicații la prepararea produselor farmaceutice, insecticidelor și produselor antioxidante. Pentru industria farmaceutică se prepară: indanonă, oxima indanonei, acetilindan, oxid de inden și aminoindan. Hidrindanul, care este un lichid incolor, poate fi folosit ca dizolvant în sinteza steroidelor. Hidroxibromindanul constituie o sursă de mono- și dibromură pentru prepararea insecticidelor. În sfîrșit indanin-fenolul poate fi întrebuințat ca antioxidant, antiparazitar, calcifiant și ca intermediar la fabricarea anumitor produse.

(Ind. chim. **50**, nr. 4, apr. 1963, p. 167).

Sinteza metanolului în strat fluidizat de catalizator. Sinteza metanolului în strat fluidizat de catalizator permite intensificarea apreciabilă a funcționării agregatelor industriale.

Se prezintă schema instalației și parametrii sintezei metanolului în strat fluidizat de catalizator (temperatura = 300–440°C, presiunea = 50–250 at, viteza volumetrică = 358 000–800 000 ore^{-1}, raportul H_2:CO = 2,6:8, diametrul mediu al granulelor de catalizator = 0,38–2,5 mm). Experiențele au arătat că faza determinantă a reacției de sinteză a metanolului este adsorbția hidrogenului.

Se prezintă ecuația cinetică a procesului de sinteză pe catalizaror de zinc-crom și se arată că datele experimentale obținute de N a t t a și colaboratorii se încadrează în această ecuație.

Se fac recomandări asupra alegerii regimului termic al coloanelor industriale pentru sinteza metanolului și a raportului optim al reactanților.

(J. prikl. himii **36**, nr. 4, apr. 1963, p. 754–764).

Produs ignifug pentru materiale plastice. S-a pus la punct fabricarea unui nou produs ignifug («Niagathal»), care din punct de vedere chimic este anhidridă tetraclorftalică. Acest produs este în special eficace pentru a ignifuga materialele turnate pe bază de poliesteri, conținînd pigmenți sau umpluturi, și poate fi utilizat la fabricarea a numeroase rășini; prezența clorului conferă acestor rășini proprietăți ignifuge remarcabile. Printre alte întrebuințări ale produsului se menționează: prepararea coloranților, a produselor farmaceutice, a fungicidelor, a plastifianților, a cauciucurilor sintetice, a materialelor izolante și a produselor de adiție pentru lubrifianți.

(Ind. chim. **50**, nr. 4, apr. 1963, p. 167).

Perfecționarea metodei de cracare electrică a metanului la acetilenă.

(Vestn. MGU nr. 3, mai 1963, p. 41–44).

chimie analitică

Determinarea microimpurităților în materiale anorganice. Se descriu particularitățile lucrărilor analitice necesare pentru analiza microimpurităților: asigurarea purității reactivilor, obținerea concentratelor analitice, ridicarea gradului de sensibilitate a reactivilor, utilizarea metodelor grupate în controlul producției materialelor pure.

(Zavods. labor. **29**, nr. 5, mai 1963, p. 518–523).

Determinarea ultramicroimpurităților de Cu și Pb în arsenul de înaltă puritate. Determinarea se efectuează folosind polarografia cu amalgam cu picătura staționară de mercur. Drept fond servește o soluție 0,07 *M* de arsenit de potasiu. Durata analizei este de circa trei ore. Eroarea medie este de 15–20%. Sensibilitatea maximă a determinării: 2.10^{-1}%Pb și 8.10^{-1}%Cu.

(Zavods. labor. **29**, nr. 5, mai 1963, p. 524–526).

Influența *p*H-ului asupra selectivității analizei complexometrice. În articol sînt indicate metodele pentru determinarea condițiilor optime pentru titrare complexometrică. Se arată importanța gradului de hidroliză a ionilor metalici pentru determinarea precisă a randamentului complexului. Articolul este ilustrat prin exemplul unei serii de determinări practice.

(Zavods. labor. **29**, nr. 5, mai 1963, p. 531–536).

Determinarea amperometrică a vanadiului în vanadiul metalic. S-a pus la punct o metodă rapidă și precisă de determinare a vanadiului în vanadiu metalic de mare puritate. Punctul final al titrării se determină amperometric, eliminîndu-se astfel dificultățile obișnuite ale titrării vizuale. După dizolvarea probei și oxidarea vanadiului la vanadiu pentavalent, se adaugă în mic exces o cantitate cîntărită de sulfat feroamoniacal hexahidratat. Excesul este apoi titrat amperometric cu o soluție de bicromat de potasiu 0,02*n*.

Într-un studiu de precizie asupra unei probe-standard special pregătite, media a 12 determinări amperometrice a fost de 99,727%, diferența maximă între două determinări fiind de 0,041%. Aceste date arată un grad de precizie mai înalt decît metoda vizuală.

Timpul pentru analiză este de două ori mai scurt decît pentru celelalte procedee cunoscute.

(Analyt. Chem. **35**, nr. 4, apr. 1963, p. 558–561).

Un nou detector radioactiv în cromatografia de gaze. Cercetări recente, folosind un aduct de hidrochinonă – ^{85}kripton ca sursă de radioactivitate, au arătat că anumite substanțe anorganice oxidante, gazoase, eluate din coloanele cromatografice, reacționează cu aductul, punînd în libertate atomii de kripton, care pot fi detectați cu un contor Geiger. Comparînd cromatograma cu indicațiile contorului, se pot identifica oxidanții dintr-un amestec de gaze. În afară de fluor, care a putut fi detectat cantitativ în concentrații în aer de 1–20 p.p.m., rezultatele calitative au arătat că reactivitate mare față de aductul cu ^{85}kripton posedă: Br_2, NO_2, F_2O, Cl_2, NO_2F și NO_2Cl.

(Analyt. Chem. **35**, nr. 4, apr., 1963, p. 465–467).

Determinarea oxigenului în sticlă, materiale refractare și oxizi refractari prin metoda fuziunii în gaz inert. Metoda fuziunii în gaz inert a fost modificată și adaptată la determinarea oxigenului în diferite substanțe. Modificarea aparaturii a permis dozarea oxigenului în materiale refractare, care conțin pînă la 55% oxigen, cu o precizie relativă de ±2%. Cu această metodă s-a determinat 0,01–0,5% oxigen în ytriu metalic și în fluorură de ytriu, s-a analizat beriliul metalic conținînd 0,2–1,1% oxigen, s-a dozat pînă la 40% oxigen în substanțe, ca U_3O_8, TiO_2 și B_2O_3.

După calibrarea aparaturii, o analiză de oxigen poate fi terminată în circa 15 min.

(Analyt. Chem. **35**, nr. 4, apr. 1963, p. 579–582).

Separarea rapidă a xilenilor și etilbenzenului prin cromatografie de gaze, folosind coloane cu umplutură. Încă de la introducerea cromatografiei de gaze s-a căutat un suport activ potrivit pentru separarea xilenilor și a etilbenzenului pe coloane cu umplutură. Recent s-a indicat folosirea unui material humic organic, Bentona-34, adecvat pentru separarea acestor compuși. Deși se realiza o separare bună a izomerilor pe o coloană de 275 cm, timpul total de analiză era de 60 min. În afară de aceasta, pentru efectuarea separării se întrebuința o probă extrem de mică (0,025 μl), temperatura de lucru fiind de 43°C.

Adăugînd Bentonei-34 o cantitate egală de diizodecilftalat, s-a realizat o separare a xilenilor și etilbenzenului într-un timp mult mai scurt și în condiții de lucru mult mai puțin rigide. Cu această metodă s-a obținut separarea constituenților unui xilen comercial în 12 min.

(Analyt. Chem. **35**, nr. 4, apr. 1963, p. 592–593).

Determinarea electrochimică a glucozidazei. O metodă electrochimică recent dezvoltată este extinsă la determinarea glucozei și a glucozidazei. Metoda se bazează pe oxidarea cu aer a glucozei, catalizată de glucozidază, la *p*H = 7,4, cu tampon de tri-(hidroximetil)-amino-metan:

$$D\text{-glucoză} + O_2 \xrightarrow[p\text{H } 7{,}4]{\text{glucozidază}} H_2O_2 + \text{acid gluconic.}$$

În timpul reacției se aplică un curent constant de 40 μA între doi electrozi de platină și se înregistrează schimbarea potențialului anodului în funcție de timp. Deoarece, din punct de vedere electrochimic, substratul este inactiv în sistemul folosit, se adaugă acid difenil-amino-sulfonic, pentru a stabili un potențial de pornire bine echilibrat. Prin această metodă s-au determinat 0,0026–0,0416 mg glucozidază la mililitru și 4,15–45 mg glucoză la 25 ml soluție, cu devieri relative față de etalon de 0,9, respectiv 1,5%.

(Analyt. Chem. **35**, nr. 4, apr. 1963, p. 582–586).

Titrarea diferențiată a sărurilor în soluții neapoase. S-a studiat comportarea unor săruri ale acizilor mono-, bi- și tribazici și a amestecurilor lor cu alte săruri, acizi și baze în soluții neapoase.

S-a stabilit că dizolvantul cel mai bun pentru determinările potențiometrice este metiletilcetona, care permite determinarea diferențiată a amestecurilor pluricomponente de săruri, acizi și baze dintr-o singură probă de substanță analizată. Metodele de titrare potențiometrică elaborate prezintă o precizie satisfăcătoare.

(Vestn. VUZ, Himiia i him. tehnologhiia, **6**, nr. 1, ian. 1963, p. 15–23).

Determinarea fotometrică directă a elementelor pămînturilor rare cu ajutorul petelor cromatografice pe hîrtie. Metoda se bazează pe măsurarea directă a intensității coloratiei petelor cromatografice pe hîrtie în lumina reflectată și permite identificarea individuală a pămînturilor rare din amestecuri de cîte patru–cinci elemente, la un conținut al acestora ⩾ 10%. A fost elaborată și metoda pentru obținerea unor pete de formă regulată.

(Zavods. labor. **29**, nr. 6, iun. 1963, p. 645–649).

Utilizarea schimbătorilor de ioni pentru determinarea azotului din azotați.

(Chemický Průmysl **42**, nr. 5, mai 1963, p. 246–248).

Determinarea cantităţilor mici de galiu.
(Chemický Průmysl **42**, nr. 5, mai 1963, p. 250–251).

Microdeterminarea bromometrică a sulfurilor organice.
(Izv. AN SSSR, Otd. him. n. nr. 5, mai 1963, p. 941–943).

chimie macromoleculară

Co-cataliza în reacţiile Friedel-Crafts. VI. Polimerizarea 2-butenei cu fluorură de bor-metanol. Prin polimerizarea 2-butenei cu fluorură de bor şi metanol în soluţie de dicloretenă, la temperaturi obişnuite, rezultă polimeri cu masă moleculară foarte mică. Viteza de polimerizare pare să depindă în aceeaşi măsură de concentraţia catalizatorului ca şi viteza de izomerizare a *cis*- şi *trans*-2-butenelor, adică să fie de ordinul întîi în fluorură de bor şi în fluorură de bor-metanol. Polimerizarea, însă, prezintă o dependenţă de ordinul întîi faţă de alchene, în afara domeniului de concentraţie în care izomerizarea, după cum s-a constatat experimental, este independentă de concentraţia în alchene.
(Canad. J. Chem. **41**, nr. 4, apr. 1963, p. 932–936).

Polimerizarea radicalică a unei serii de compuşi trivinilici ramificaţi. În seria lucrărilor despre polimerizarea şi copolimerizarea ciclică, autorii studiază polimerizarea radicalică a unei serii de compuşi trivinilici ramificaţi. În cazul trivinilortoformiatului, trivinilfosfatului şi hidrobromurii de trialilamină are loc o ciclizare intramoleculară dublă în prezenţa peroxidului de benzoil şi azoizobutironitrilului. În cazul altor compuşi de tipul derivaţilor trialilmetanului, polimerizarea nu este însoţită de o ciclizare completă a monomerului, ceea ce se poate atribui unor împiedicări sterice.
(Visokomol. soed. nr. 5, mai 1963, p. 777).

Polimerizarea acrilonitrilului cu un sistem catalitic apă oxigenată–tiouree. Din studiul polimerizării acrilonitrilului cu un sistem catalitic redox apă oxigenată–tiouree a reieşit că rata conversiei este dependentă de temperatura şi de durata polimerizării; un adaos de clorură ferică la sistem duce la o creştere a ratei conversiei.

Sistemul este influenţat şi de *p*H, în sensul că la un *p*H acid rata conversiei este mai mare decît în cazul unui *p*H alcalin; această influenţă a *p*H-ului, deşi în măsură redusă, se observă şi în prezenţa clorurii ferice. Din datele experimentale reies constanta cinetică de polimerizare şi energia de activare a sistemului, care este de 3,5 kcal/mol.
(Chimica Industria **45**, nr. 4, apr. 1963, p. 444–446).

Înglobarea plastifianţilor în suspensiile de policlorură de vinil. Cercetările efectuate în acest domeniu au dus la concluzia că diferite suspensii de policlorură de vinil prezintă deosebiri foarte pronunţate în ceea ce priveşte înglobarea plastifianţilor, atît în funcţie de timp (la temperatură constantă), cît şi în funcţie de temperatură. Aceste deosebiri se datoresc mărimii şi structurii diferite a particulelor şi, în măsură mai mică, valorii lui *K*. Prin strivirea sau măcinarea prealabilă a particulelor de policlorură de vinil se distruge pieliţa care înconjoară aceste particule, fapt care îmbunătăţeşte în mare măsură înglobarea plastifianţilor. De asemenea, îmbunătăţirea procesului de înglobare poate fi realizată şi prin recristalizarea particulelor de policlorură de vinil.
(Plaste und Kautschuk **10**, nr. 4, apr. 1963, p. 201).

Influenţa silicagelului asupra perioadei de inducţie a polimerizării acidului metacrilic. S-a studiat influenţa silicagelului asupra mărimii perioadei de inducţie a polimerizării acidului metacrilic. S-a constatat că în absenţa hidrochinonei şi la o valoare a perioadei de inducţie de maximum 30 min, silicagelul nu are nici o influenţă timp de 14 zile asupra acesteia.

La acidul metacrilic păstrat timp de 2–6 zile în prezenţa oxigenului atmosferic şi conţinînd hidrochinonă ca inhibitor, silicagelul determină o scădere bruscă a perioadei de inducţie a polimerizării. Acest proces se atribuie legării produşilor intermediari de oxidare a hidrochinonei (inhibitori) de către silicagel.
(Vestn. VUZ, Himiia i him. tehnologhiia **6**, nr. 1, ian. 1963, p. 137–141).

Poliacetilenele. În ultimul timp, datorită dezvoltării furtunoase a chimiei acetilenei, s-au creat premisele sintezei compuşilor poliacetilenici, care posedă interesante proprietăţi electrice şi magnetice. Lucrările în acest domeniu s-au concentrat şi asupra compuşilor poliacetilenici descoperiţi în natură.

În monografia de faţă se prezintă metodele de sinteză, principalele proprietăţi fizico-chimice ale poliacetilenelor, consideraţii asupra sintezei compuşilor macrociclici cu legături acetilenice conjugate şi asupra procedeului de sinteză a poliacetilenelor prin dehidropolicondensarea oxidativă a bisacetilenelor.
(Usp. himii **32**, nr. 5, mai 1963, p. 509–538).

Rezonanţa magnetică nucleară folosită la măsurarea distribuirii secvenţelor. Distribuirea secvenţelor unităţilor de monomeri în copolimerii stiren-metacrilat de metil a fost măsurată cantitativ cu ajutorul rezonanţei magnetice nucleare.

Au fost deduse relaţii matematice în legătură cu distribuirea secvenţelor, care au ajutat la interpretarea datelor experimentale. Aceste relaţii sînt uşor de aplicat şi se aplică în general la problemele distribuirii secvenţelor în majoritatea copolimerizărilor.

Măsurătorile de distribuire a secvenţelor au fost mai departe folosite pentru a obţine valori aproximative ale reactivităţii monomerilor pentru sistemul stiren-metacrilat de metil. Aceste valori sînt în concordanţă cu valorile determinate cinetic.

Rezultatele fac să se creadă că rezonanţa magnetică nucleară poate deveni un instrument general de măsurare a distribuirii secvenţelor în copolimerii vinilici. Aceasta va duce la o înţelegere mai bună a mecanismului reacţiilor de copolimerizare.
(Chem. and Engng. News. **41**, nr. 16, 22 apr. 1963, p. 36–38).

Studiul degradării termooxidative şi stabilizării poliformaldehidei. Se arată că acceptorul cu eficacitate optimă pentru formaldehidă, în ceea ce priveşte stabilizarea acesteia, îl constituie răşina poliamidică 1 548–27, solubilă în alcooli.

În combinaţie cu această răşină poliamidică a fost încercată o serie de antioxidanţi – derivaţi ai fenolului, aminelor, naftolilor –, dintre care 2,5-di-*terţ*-butilhidrochinona s-a dovedit a fi cea mai potrivită.

Autorii ajung la concluzia că stabilitatea polimerului depinde în mare măsură de puritatea adaosurilor amintite.
(Visokomol. soed. nr. 5, mai 1963, p. 644).

Degradarea termooxidativă a policarbonaţilor. Procesul de oxidare a policarbonatului reprezintă o reacţie înlănţuită autocatalitică, care se accelerează sensibil în prezenţa unor impurităţi, provenite fie din materiile prime (difenilolpropanul, fosgenul), fie chiar din cele introduse în reacţie o dată cu aceste materii prime.

Schema degradării termooxidante a policarbonaţilor propusă de autori se bazează pe scindarea unui atom de hidrogen de la grupa metil, adiţia unei molecule de oxigen la radicalul astfel format, izomerizarea radicalului peroxidic, ruperea legăturii O–O şi formarea ulterioară de formaldehidă, derivaţi ai fenolului şi alcool metilic.
(Visokomol. soed. nr. 5, mai 1963, p. 649).

Rolul componentei eterogene în polimerizarea stereospecifică sub acţiunea catalizatorului Ziegler-Natta. Autorii arată în lucrare că această componentă ($TiCl_3$, $CrCl_3$, VCl_3 etc.) cauzează în absenţa alchilmetalelor polimerizarea nestereospecifică a alchenelor, însoţită de formarea unor polimeri cu masă moleculară redusă.

Activarea legăturilor duble este realizată prin chemosorbţia monomerului pe centrii activi ai componentei eterogene a catalizatorului.
(Visokomol. soed. nr. 5, mai 1963, p. 655).

Structura poliizobutenei. La degradarea termică a acestui polimer, autorii obţin pe lîngă 2,2,4-trimetilpentena-4 şi 2,2,4-trimetilpentena-3 şi o cantitate anumită de diizocrotil şi 2,5-dimetilhexenă-2, ceea ce dovedeşte că poliizobutena conţine cel puţin 2,1% unităţi structurale formate după modelul coadă-coadă.
(Visokomol. soed. nr. 5, mai 1963, p. 774).

Structura răşinilor ciclopentanonformaldehidice. În studiul referitor la polimerii obţinuţi prin policondensarea aldehidelor cu cetone aliciclice, autorii arată că produsele intermediare care se formează la obţinerea acestor răşini sînt, după toate probabilităţile, 2,5-dihidroximetil-2,5-di-(2′-ciclopentanonilmetil)-ciclopentanona şi 2,2,5,5-tetra-(2′-ciclopentanonilmetil)-ciclopentanona. Prima sau a doua dintre aceste substanţe apare în cazul unui exces de aldehidă formică sau, respectiv, ciclopentanonă.

Structura tridimensională a răşinilor ciclopentanonformaldehidice descrise se datorează participării grupelor hidroxilice şi carbonilice ale policondensatului, în timp ce în cazul răşinii fuzibile şi solubile grupele carbonilice rămîn neatacate.

(Plast. massî. **5**, nr. 5, mai 1963, p. 19).

Alchilarilfosfaţi ca plastifianţi pentru policlorură de vinil. Autorii acordă o deosebită atenţie dialchilfenilfosfaţilor, pe care îi obţin din fenol, oxiclorură de fosfor şi alcool 2-etilhexilic.

În articol sînt descrise proprietăţile fizico-mecanice ale policlorurii de vinil plastifiate cu diferiţi alchilarilfosfaţi şi influenţa gradului de puritate a acestei clase de plastifianţi asupra proprietăţilor materialului plastifiat.

Pe lîngă o serie de alte calităţi, plastifianţii amintiţi conferă răşinii şi proprietăţi ignifuge.

(Plast. massî. **5**, nr. 5, mai 1963, p. 7).

Copolimerii eterilor nesaturaţi ai glicidolului. În articol este descrisă copolimerizarea eterului alilglicidic cu metacrilatul de metil în prezenţă de peroxid de benzoil şi azodiizobutironitril, după mecanismul radicalic, în mediu de metiletilcetonă, dioxan sau toluen.

Eterul nesaturat a fost obţinut din epiclorhidrină şi alcool alilic în două etape, prima constînd din condensarea acestor componente în prezenţă de tetraclorură de staniu, iar cea de-a doua, din hidroliza alcalină a eterului format.

(Plast. massî **5**, nr. 5, mai 1963, p. 11).

Determinarea procentajului de polipropenă cristalină prin difracţie cu raze X.

(Chemický Průmysl, **13**, nr. 6, iul. 1963, p. 321–325).

Cercetări asupra adsorbţiei plastifianţilor de către policlorura de vinil în suspensie.

(Plaste und Kautschuk, **10**, nr. 4, apr. 1963, p. 201–205).

Reacţia de rupere a lanţului la polimerizarea etenei pe $TiCl_4-AlR_2Cl$.

(Izv. AN SSSR, Otd. him. nr. 5, mai 1963, p. 808–815).

elastomeri

O nouă utilizare a elastomerului fluorurat « Viton ». A fost descoperită o nouă aplicaţie importantă a elastomerului fluorurat « Viton », şi anume fabricarea unor capsule care conţin materialele de iradiat introduse într-un reactor nuclear. Capsulele se deplasează de-a lungul unei conducte de aluminiu şi după terminarea iradierii sînt propulsate în afară cu aer comprimat. Ele trebuie să fie elastice, pentru a nu deteriora conducta, şi totodată trebuie să fie suficient de rezistente, pentru a suporta şocurile. « Vitonul » s-a dovedit a fi un material indicat pentru o astfel de aplicaţie, întrucît practic nu conţine nici un element cu un timp mare de înjumătăţire. După iradiere, radioactivitatea sa se datoreşte aproape în întregime fluorului (^{20}F), al cărui timp de înjumătăţire este de 12 s. După cîteva zile capsulele pot fi reutilizate. Durata totală maximă de utilizare în reactor a unei capsule este de 15 ore, după care capsula devine atît de rigidă încît nu se recomandă folosirea ei în continuare. Unul dintre factorii care provoacă această rigidizare, limitînd astfel utilizarea capsulelor, este reticularea progresivă suferită de elastomer în zona de iradiere. Pînă în prezent nu s-au putut folosi alţi elastomeri sau materiale plastice, datorită faptului că temperatura de iradiere este de peste 200°C.

(Off. matières plast. **10**, nr. 5, mai 1963, p. 419).

Problema sintezei cauciucurilor. Se trece în revistă o serie de aspecte tehnologice şi tehnico-economice ale fabricării elastomerilor. Astfel, se discută problema sintezei cauciucurilor cu destinaţie specială, rezistenţi la temperaturi ridicate şi medii agresive, care nu gonflează în benzină şi uleiuri şi prezintă rezistenţă la acţiunea frigului, a radiaţiilor etc., cu referire specială la butadienă, izopren, a copolimerilor etenei cu propena etc.

Dintre cauciucurile speciale se examinează fluor-cauciucurile, nitrozo-cauciucurile, polimerii organo-elementari şi anorganici.

(Vestn. AN SSSR, nr. 4, apr. 1963, p. 9–21).

chimie biologică

Piperidindionele, medicamente antiepileptice. În urma cercetărilor efectuate s-a găsit un nou compus, aparţinînd clasei de substanţe cunoscute sub numele de piperidindione, care s-a dovedit a fi activ contra acceselor de epilepsie induse electri şi chimic la şobolani. Noul agent, 3-(*N*,*N*-dietilamino)-3-fenil-2,6-piperidindiona, protejează şobolanii contra acceselor induse electric şi face să crească pragul pentru accesele induse cu pentilentetrazol.

Experienţe anterioare arătaseră că conţinutul în acid glutamic scade o dată cu declanşarea crizei, ceea ce a dus la presupunerea că activitatea antiepileptică a piperidindionelor poate fi urmărită prin modificările în metabolismul acidului glutamic. Piperidindionele, adecvat substituite, pot bloca anumite reacţii implicînd acid glutamic, astfel încît acesta să poată fi cruţat. Există o relaţie strînsă între structura piperidindionelor şi forma posibilă « pseudociclică » a glutaminei.

Noua piperidindionă activă a fost preparată în patru trepte chimice separate, pornind de la o substanţă simplă, acetatul de etil-α-bromfenil.

(Chem. and Ind. **14**, nr. 4, apr. 1963, p. 581–582).

Influenţa vitezei de formare a acidului ribonucleic asupra capacităţii de memorizare. În urma cercetărilor efectuate în domeniul capacităţii de memorizare s-a emis ipoteza că viteza de memorizare este funcţie de viteza unor transformări chimice care au loc în celulele nervoase, fiind în strînsă legătură cu viteza de formare a acidului ribonucleic. Cercetările au arătat că, într-un anumit caz, timpul normal de memorizare la şoareci a fost de 45 min. Încetinirea vitezei de formare a acidului ribonucleic a avut drept rezultat creşterea acestui interval de timp la 70 min, pe cînd mărirea vitezei de formare a acidului ribonucleic a dus la scăderea timpului de memorizare la 30 min. Nu se cunoaşte încă modul în care influenţează impulsurile nervoase viteza de formare a acidului ribonucleic.

(Angew. Chem. Nachr. Chem. Tehn. **11**, nr. 7, 1–7 apr. 1963, p. 117).

Metilhidrazine, inhibitori de tumori. Metilhidrazinele s-au dovedit a avea o puternică acţiune inhibitoare în cazul tumorilor. Ele reacţionează cu oxigenul formînd apa oxigenată, inhibînd astfel, probabil, sinteza ADN-ului la mitoză.

(Angew. Chem. Nachr. Chem. Techn. **11**, nr. 10, 21 mai, 1963, p. 178).

Virusurile formează un nou regn animal. După o nouă clasificare făcută de cercetători sovietici, virusurile constituie un regn natural separat, paralel cu regnurile animal şi vegetal. Această clasificare este bazată pe faptul că virusurile au o structură necelulară şi un mod special de înmulţire.

Cercetătorii sovietici au împărţit regnul virusurilor în două clase. Prima (conţinînd acid ribonucleic) a fost numită după microbiologul rus D. Ivanovski, iar a doua (conţinînd acid dezoxiribonucleic) a fost numită după E. Jenner, descoperitorul vaccinării antivariolice.

(Chem. Prod. and Aerosol News **26**, nr. 4, apr. 1963, p. 19).

Chimia alo- şi izoaloxazinelor. Alo- şi izoaloxazinele sînt substanţe analoge pteridinelor — compuşi conţinînd un sistem ciclic pirimidin-pirazinic condensat. Reprezentantul natural cel mai important al aloxazinelor este riboflavina (vitamina B_2). În lucrare se prezintă o serie de metode de sinteză a alo- şi izoaloxazinelor, pornind de la *o*-fenilendiamină şi alte *o*-diamine aromatice primare şi secundare şi aloxan, aloxantină, acid dialuric, acid violuric şi acizi halogenbarbiturici. Se expun şi o serie de metode de sinteză a analogilor alo- şi izoaloxazinelor, proprietăţile acestor substanţe, precum şi consideraţii asupra analogilor lor naturali şi asupra proprietăţilor lor antimetabolice şi farmacologice.

(Usp. himii **32**, nr. 6, iun. 1963, p. 671–706).

Noutăţi tehnico-ştiinţifice

În fabricarea acidului tereftalic necesar fibrelor poliesterice, în afara procedeului vechi, care porneşte de la *p*-xilen sau de la acid ftalic şi care nu a fost de loc abandonat, au căpătat o mare extindere procedeele care pornesc de la materii prime mai ieftine, cum ar fi benzenul sau toluenul. Dintre acestea, procedeul Henkel, care porneşte de la benzen şi carbonat de potasiu, a fost preluat în ultimul timp de mai multe uzine japoneze. De asemenea, are o largă întrebuinţare în industrie un procedeu ce porneşte de la toluen şi paraformaldehidă şi care, după oxidare cu acid azotic, duce la formarea de acid tereftalic şi acid *o*-ftalic în proporţie de 53:47.

O îmbunătăţire adusă de japonezi procedeului Henkel constă în faptul că esterificarea se face cu acid tereftalic brut, situaţie în care se elimină faza de purificare a acidului brut.

★

O nouă instalaţie pentru electroliza clorurii de sodiu în soluţie construită anul trecut are o capacitate de producţie zilnică de 145 t hidroxid de sodiu 50%, echivalentă cu 61 000 t hidroxid de sodiu, respectiv 53 000 t clor anual. Paralel se produc 17 mil. m³ de hidrogen anual. Consumul anual de energie electrică al acestei instalaţii este de 195 mil. kWh.

Anul acesta, instalaţia descrisă şi-a mărit capacitatea de producţie la 80 000 t clor/an, 92 000 t hidroxid de sodiu/an, respectiv 26 mil. m³ hidrogen anual. Consumul de energie electrică va atinge 300 mil. kWh anual. Întreaga instalaţie este complet automatizată şi deservită de 70 de salariaţi.

Hidrogenul după purificare şi uscare este trimis la o instalaţie de hidrogenări, iar clorul parţial este folosit în cadrul uzinei la procese de clorurare şi parţial lichefiat şi livrat ca atare.

★

Procedeul de obţinere a carbidului pe cale termică cu ajutorul gazului natural este pe cale de a fi extins foarte mult. Recent s-a proiectat un cuptor pentru obţinerea carbidului prin acest procedeu, care va avea o capacitate de producţie de 180 000 t/an.

În comparaţie cu celelalte procedee termice de obţinere a carbidului, acest nou procedeu prezintă unele avantaje nete, din care trebuie în primul rînd menţionată capacitatea de producţie a cuptorului. Astfel, în timp ce cu vechile procedee nu se puteau obţine mai mult de 80—100 t carbid/zi pe un cuptor, noul procedeu permite obţinerea unei producţii de 450 t/zi pe un cuptor. Un al doilea avantaj constă în investiţiile relativ reduse pe care le necesită construirea unui cuptor ce foloseşte acest procedeu. Şi, în sfîrşit, un al treilea mare avantaj al acestui procedeu constă în mobilitatea cu care instalaţia poate schimba sursa de carbon în funcţie de posibilităţile de alimentare: gaze naturale, păcură, gaze de cocserie etc. Deşi noul procedeu de obţinere a carbidului nu este mult mai economic decît cel electrotermic, părerea specialiştilor este că acesta va fi aplicat cu prioritate în fabricarea acetilenei în întrecerea ce se desfăşoară între obţinerea acetilenei din carbid şi cea din gaze naturale sau gaze de rafinărie.

Din cele un milion de tone de fibre sintetice cîte se produc anual pe plan mondial, circa 50% reprezintă fibrele poliamidice pe bază de caprolactamă, aşa încît o trecere în revistă a procedeelor folosite şi a evoluţiei utilizării lor în ultimii ani prezintă un interes deosebit. Cele mai multe instalaţii pentru obţinerea caprolactamei pornesc de la fenol pe linie ciclohexanonă, ciclohexanonoximă. Aşa cum rezultă din tabela 1, acest procedeu asigură aproape 60% din producţia mondială de caprolactamă, iar pentru perioada 1963—1964 nu se prevede nici o modificare în acest sens. Aşa cum rezultă din tabela 1, procedeele care au început să fie industrializate în ultimii doi ani pornesc de la ciclohexan pe variante diferite. Toate aceste procedee se pot grupa în două mari categorii. Din prima categorie fac parte procedeele BASF, Du Pont şi Inventa, în care procesul de fabricare a caprolactamei este analog celui clasic, cu deosebirea că în loc să se pornească de la fenol se porneşte de la ciclohexan. În al doilea grup de procedee se ocoleşte faza de ciclohexanonă. În această situaţie se află o instalaţie în care ciclohexanul este nitrat direct la nitrociclohexan, din care se obţine caprolactama prin piroliză. Procedeul Toyo, care pare să prezinte mult interes în ultimul timp, constă în iradierea unui amestec de ciclohexan şi clorură de nitrozil, cu formarea de ciclohexanonoximă, care este trecută în caprolactamă prin procedeul clasic. Prima instalaţie care a aplicat industrial acest procedeu, cu o capacitate de producţie de 10 800 t/an, a fost pusă în funcţiune la sfîrşitul anului 1962. Acest procedeu dă ca subprodus 2,5 t/t sulfat de amoniu.

Dintre procedeele noi sînt de menţionat două procedee Zimmer. Unul porneşte de la benzen, ducînd la formarea caprolactamei cu un randament de 85% şi cu formarea ca subprodus a acidului adipic. Cel de-al doilea porneşte de la anilină şi trece prin ciclohexilamină la ciclohexanonoximă.

Un alt procedeu care a stîrnit mult interes în ultimele luni este procedeul Snia-Viscoza, care porneşte de la toluen. Oxidat iniţial la acid benzoic, acesta este apoi hidrogenat la acidul hexahidrobenzoic, iar produsul rezultat este pus în reacţie cu acidul nitrozilsulfuric la temperatura de 100°C, cu formarea de ciclohexanonoximă.

Este greu de apreciat care dintre aceste procedee va deveni cel mai larg utilizat. Cu toate acestea, reiese din ce în ce mai evident că procedeele pornind de la ciclohexan se vor introduce din ce în ce mai mult, fără ca procedeul clasic pornind de la fenol să fie totuşi abandonat.

Tabela 1

Procedeul	1961, t/an	1962, t/an	1963–1964 t/an
Din fenol	197 000	217 000	271 600
Din ciclohexan — procedeu BASF	3 000	38 000	53 000
Din ciclohexan — procedeu Du Pont	—	22 700	22 700
Din ciclohexan — procedeu Inventa	—	3 000	14 000
Din ciclohexan — procedeu Toyo	—	10 000	11 000
Din ciclohexan — prin procedee neprecizate	12 800	23 500	47 000
Din ciclohexan total	15 800	97 200	147 700
Procedeul Zimmer (anilină, benzen, ciclohexan)	—	800	33 400
Din toluen — procedeu Snia-Viscoza	—	30 800	59 000
Total producţie	212 800	345 800	511 700

Fabricarea nitrilului acrilic, din a cărui producție circa două treimi sînt utilizate în industria fibrelor sintetice, constituie în ultimul timp o problemă foarte actuală în extinderea capacităților de producție, datorită punerii la punct a unui procedeu foarte economic de obținere. În timp ce procedeele clasice pornesc de la acetilenă sau de la etilenoxid și acid cianhidric, noul procedeu pornește de la niște materii prime mult mai ieftine, propilena și amoniacul. Apariția acestui procedeu în vara anului 1961 a dus la o primă reducere a prețului nitrilului acrilic și la o scădere corespunzătoare a prețului de vînzare a fibrelor acrilice. Cu toate că acest nou procedeu prezintă dezavantajul obținerii ca subprodus a aceton-nitrilului, care nu va putea fi utilizat ca solvent sau ca produs intermediar așa cum se presupunea, el cîștigă din ce în ce mai mult teren.

Un alt procedeu pentru care se întrevăd posibilități de extindere pornește de la etilenă și acid cianhidric, cu formare de lactonitril, care este apoi disociat în prezența acidului fosforic la acrilonitril și apă.

★

Pentru fabricarea tereftalatului de metil a fost pus la punct un nou procedeu continuu de esterificare în pat fluidizat. Față de procedeul clasic de esterificare a acidului tereftalic cu alcoolul metilic, noul procedeu prezintă multe avantaje, ca investiții reduse și atingerea unui grad înalt de conversie, apropiat de randamentul teoretic. Proporția de monometilester format în procesul continuu în pat fluidizat este de sub 1%, iar produse de descompunere termică nu apar, întrucît timpul de trecere a reactanților prin instalația de esterificare este numai de 4—12 s. Întrucît produsele de reacție sînt evacuate din reactor în fază gazoasă, nu apar probleme grele la separarea tereftalatului de metil și a catalizatorului. De asemenea, din instalație nu sînt pierderi de metanol. Instalația folosește drept catalizator un silicagel cu o suprafață foarte activă și lucrează la presiune atmosferică.

★

Acidul alginic și alginații au devenit în ultimii ani produse auxiliare foarte prețioase în industria de medicamente și în industria cosmetică. Recent au fost puse la punct două noi tipuri de alginați, cu proprietăți foarte interesante. În soluții de 1%, aceste tipuri au o viscozitate similară soluțiilor de alginați obișnuiți de 6%. În soluții de 0,3—0,5% acești alginați dau emulsii sau suspensii permanente, similare cu cele obținute cu alginații obișnuiți în soluții de 2%. Noile tipuri de alginați se dizolvă foarte repede și ușor în apă, iar gelurile obținute pot fi ușor fluidificate prin adaos de apă.

★

În întrecerea ce se desfășoară în ultimii ani pe plan mondial între acetilenă și etilenă ca surse cu doi atomi de carbon pentru obținerea de macromolecule, se pare că etilena ar fi cîștigat locul întîi în unele țări și tinde ca în anii următori să-l ocupe și în alte țări. Astfel, într-una din țările cu o industrie chimică dezvoltată, producția de etilenă față de cea de acetilenă a crescut din anul 1957 pînă în anul 1961 de la 4:1 la 8:1, cu toate că în această perioadă producția de acetilenă a marcat și ea creșteri de producție.

Cu toate că producția mondială de carbid a crescut în ultimii treizeci de ani de patru ori, atingînd astăzi circa 8 mil. t, din care două treimi sînt destinate fabricării acetilenei pentru polimeri, acest ritm de creștere nu se mai întrevede a fi atins în anii care urmează.

În afara faptului că polimerii etilenei au cîștigat în ultimii ani o serie de domenii de utilizare ocupate pînă în prezent de polimerii acetilenei, etilena a început să ia locul acetilenei chiar în fabricarea unor produse chimice organice de bază. În acest sens este caracteristic exemplul fabricării acetaldehidei prin oxidarea directă a etilenei, care în noile instalații a început să înlocuiască procedeele de obținere a acetaldehidei pornind de la acetilenă. Într-o situație similară se află și nitrilul acrilic.

Toate aceste fapte au determinat pe unii specialiști să afirme că epoca de aur a acetilenei a început să se apropie de sfîrșit, în sensul că în țările în care chimia acetilenei a cunoscut o largă aplicare industrială, în anii care urmează nu se vor mai întîlni indicii de creștere a producției atinși în anii trecuți. Dacă această realitate nu poate fi contestată, nu poate fi contestat nici faptul că o serie de polimeri derivați ai acetilenei sînt și probabil vor fi încă mult timp de neînlocuit cu polimerii etilenei, așa încît acești doi monomeri vor rămîne în paralel foarte utili pentru industria produșilor macromoleculari. Această realitate este confirmată de numeroasele unități noi realizate recent sau în curs de realizare pentru producerea în numeroase țări de policlorură și poliacetat de vinil și de tricloretilenă pe bază de acetilenă.

Un alt proces interesant care se desfășoară în zilele noastre îl constituie întrecerea ce are loc în amplasarea investițiilor pentru obținerea acetilenei din carbid și din gaze naturale sau din gaze de rafinărie. În această întrecere factorul dominant îl constituie consumul de energie electrică pentru kilogramul de acetilenă. În anii ce urmează se întrevede ca fabricația acetilenei din gazele de rafinărie sau din gazele naturale să cunoască o dezvoltare mai mare decît fabricația carbidului. În acest sens, exemplul R. F. Germane, în care ponderea acetilenei din carbid a scăzut de la 72% în anul 1957 la 65% în anul 1961, este destul de caracteristic.

★

Datorită faptului că detergenții pe bază de alchilbenzen sulfonați nu sînt degradabili pe cale biologică, impurificînd apele rîurilor, în S.U.A. s-a luat măsura interzicerii vînzării lor începînd din luna ianuarie 1965. În afara demersurilor pe care le fac pentru anularea acestei hotărîri, producătorii de detergenți au extins cercetările legate de posibilitățile de degradare a acestor detergenți din apele reziduale înaintea deversării lor în rîuri.

★

Lună de lună apar noi descoperiri în chimia elementelor «zerovalente». Recent, pentafluorura de xenon a fost identificată ca un constituent important al amestecului de fluor și xenon în condiții de presiune și temperatură.

Prin măsurători făcute cu ajutorul radiațiilor infraroșii, s-a constatat că la presiuni de peste 10 at și la temperaturi de peste 250°C produsele de reacție sînt hexa- și pentafluorura de xenon. Pentafluorura de xenon nu a putut fi încă izolată în stare pură, iar datele legate de stabilirea formulei ei chimice sînt încă incomplete. O soluție concentrată în pentafluorură de xenon s-a obținut prin distilarea amestecului de reacție la — 25°C. Pentafluorura de xenon atacă energic sticla și este adsorbită pe nichel. În ceea ce privește volatilitatea, pentafluorura de xenon se situează între hexafluorură și tetrafluorură.

★

Fără a se comunica date suplimentare cu privire la chimismul sau la tehnologia procedeului, recent un grup de cercetători au făcut cunoscut faptul că au pus la punct o metodă de fabricare a aluminei din argilă, care din punct de vedere economic poate concura procedeele cunoscute de obținere a acesteia din bauxită. Alumina obținută din argilă a fost încercată într-o instalație-pilot de obținere a aluminiului, în care s-a comportat la fel cu cea rezultată din bauxită. Se preconizează că în cursul anului viitor se va construi o instalație semiindustrială pentru fabricarea aluminei din argilă.

★

Acidul sulfuric «solid» constituie o nouă formă de livrare a acestui produs, care capătă pe zi ce trece din ce în ce mai multe aplicații în industria chimică. Noul produs se prezintă sub forma unei pulberi albe solide și inerte, care conține 80% acid sulfuric, din care în reacții se eliberează 98%. Acidul sulfuric «solid» se obține prin adsorbția acidului sulfuric de 93% pe o pulbere de hidrosilicat de calciu sintetic.

Procesul constă din amestecarea unei părți de hidrosilicat de calciu cu patru părți acid sulfuric. Sub această formă acidul sulfuric va avea noi utilizări ca regulator de *p*H în industria hîrtiei și celulozei, precum și în alte industrii. Un avantaj important al acestei forme de acid sulfuric constă în lipsa de pericol la manipulare. Prețul de cost al acidului sulfuric «solid» este cu 10—20% mai mare decît cel al acidului sulfuric obișnuit.

Majorarea continuă a exporturilor de produse chimice ale R.P.R.

N. Murgu

Puţine ţări în lume dispun de materii prime atît de valoroase pentru industria chimică ca cele de care dispune ţara noastră: sare, gaz metan, ţiţei, gaze de sondă şi rafinărie, stuf, minereuri etc.

Valorificarea judicioasă a acestor materii prime a deschis largi perspective dezvoltării industriei chimice din ţara noastră. În cadrul planului de şase ani (1960—1965), industria chimică se bucură de o atenţie deosebită, repartizîndu-se pentru dezvoltarea sa circa 20% din totalul investiţiilor alocate pentru dezvoltarea industriei.

În cei trei ani care s-au scurs, industria chimică din Romînia s-a dezvoltat într-un ritm accelerat, asigurînd în măsură crescîndă necesarul intern.

În ultimii ani au intrat în funcţiune numeroase instalaţii chimice moderne de mare productivitate, care dau produse de calitate superioară (sodă caustică, carbonat de sodiu, acid sulfuric, carbid, îngrăşăminte etc.). A fost creată ramura cea mai modernă a industriei chimice contemporane, petrochimia, care se dezvoltă prin folosirea gazelor naturale şi a produselor petroliere şi al cărei rezultat se vede în lărgirea considerabilă a producţiei de materiale plastice şi răşini sintetice, fibre sintetice, cauciuc sintetic, îngrăşăminte, detergenţi, insecticide, solvenţi etc.

Din figura 1 se poate vedea producţia unor produse chimice mai importante în perioada anilor 1959—1962.

Din datele figurii 1, exprimate în cifre absolute, reiese o creştere rapidă a producţiei de la an la an, ajungînd astfel ca în anul 1962 producţia unor produse chimice să fie mărită de 2—3 ori faţă de anul 1959.

Datorită intrării în funcţiune a numeroase instalaţii şi uzine noi, la sfîrşitul anului 1961 producţia de produse chimice a Romîniei era de 14 ori mai mare decît cea din anul 1938, iar în anul 1962 s-a obţinut o nouă majorare a producţiei, de 24% faţă de anul 1961.

Industria chimică furnizează în prezent cauciuc sintetic, fenol, acetonă, metanol, formaldehidă, uree, clorură de metilen, tetraclorură de carbon, amoniac, acid azotic, acetilenă, solvenţi cloruraţi, policlorură de vinil, acrilonitril, feno- şi aminoplaste etc.

În prezent, în Romînia se fabrică 250 de tipuri de coloranţi, iar industria de medicamente furnizează peste 700 de preparate farmaceutice. Această dezvoltare impetuoasă a industriei chimice din Romînia, precum şi marea varietate a produselor chimice ce se fabrică au permis ţării noastre să ocupe un loc important printre ţările exportatoare de produse chimice.

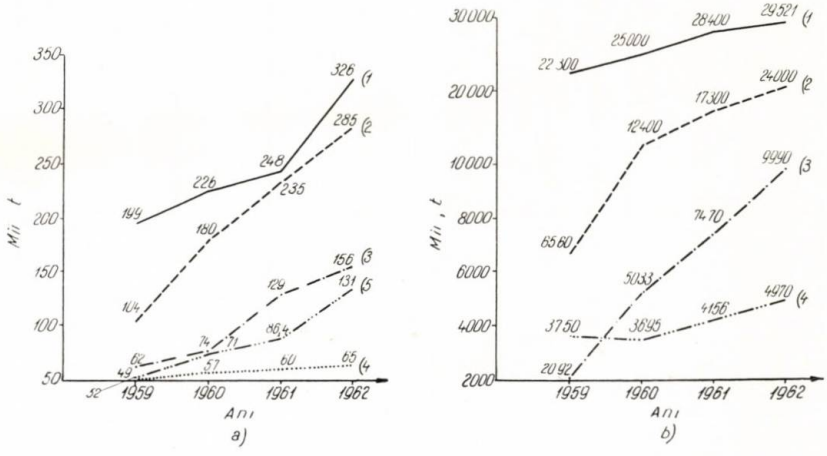


Fig. 1 (*a* şi *b*). Producţia principalelor produse chimice în Romînia:
a) *1* — acid sulfuric; *2* — sodă calcinată 100%; *3* — sodă caustică; *4* — carbid; *5* — îngrăşăminte chimice, 100% substanţă activă.
b) *1* — negru de fum; *2* — materiale plastice şi răşini sintetice 100%; *3* — detergenţi; *4* — coloranţi.

Comerţul exterior cu produse chimice se efectuează prin I.S.C.E. Chimimport din Bucureşti, care, datorită activităţii sale pe pieţele mondiale, este cunoscută în cercurile comerciale de specialitate. De asemenea, această întreprindere se ocupă cu exportul şi importul de uleiuri tehnice vegetale, celuloză, produse farmaceutice şi cosmetice.

Începînd din anul 1950, activitatea de export a întreprinderii a crescut considerabil, aşa cum rezultă din dinamica valorică a exporturilor prezentată în figura 2.

Astfel, pînă în anul 1959 valoarea mărfurilor exportate s-a mărit de patru ori, iar în anul 1962 era de 10 ori mai mare în comparaţie cu anul 1950.

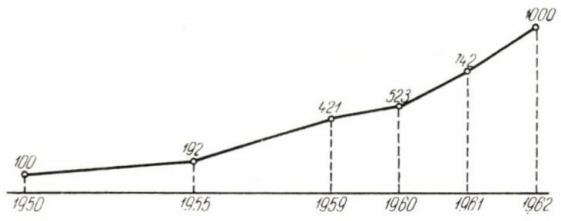


Fig. 2. Creşterea activităţii de export a întreprinderii Chimimport.

În anul 1962, în nomenclatorul de export al întreprinderii figurau peste 180 de produse, din care ponderea cea mai mare au reprezentat-o produsele sodice, carbidul, fenolul, celuloza din stuf, negrul de fum şi hidrocarburile aromatice.

În anul 1961, Romînia a figurat printre cele mai de seamă ţări exportatoare din lume în ceea ce priveşte soda calcinată, soda caustică, negrul de fum, carbidul etc.

Pentru exemplificare, în figura 3 se prezintă exporturile noastre în comparaţie cu cele ale principalelor ţări exportatoare pe plan mondial, pentru cîteva produse.

Dezvoltarea exportului de produse chimice al R.P.R. se datoreşte unei serii de factori, şi anume: existenţa unor uzine moderne care permit obţinerea produselor chimice în cantităţi suficiente, atît pentru acoperirea necesarului intern cît şi pentru majorarea continuă a exporturilor; mărfurile chimice produse în Romînia sînt la nivelul calitativ al pieţii mondiale; lărgirea legăturilor comerciale prin participarea la tîrgurile şi expoziţiile internaţionale şi prin delegaţiile trimise în străinătate; desfăşurarea unei activităţi susţinute de întocmire a prospectelor şi reclamelor în ţările străine.

În direcţia îmbunătăţirii permanente a calităţii produselor chimice fabricate în Romînia, întreprinderea acordă o asistenţă activă unităţilor producătoare din ţară, punîndu-le la dispoziţie standarde internaţionale, mostre, documentaţie tehnică şi literatură de specialitate. Sectorul de documentare

34% mai mare decît în anul 1961, s-a mărit şi volumul de operaţii comerciale cu diferitele ţări partenere. Astfel, dacă considerăm volumul operaţiilor din anul 1961 = 100 (expresie valorică), în anul 1962 ele se înfăţişau conform tabelei 1.

Tabela 1

Ţara	1962 faţă de 1961 (1961 = 100)
U.R.S.S.	120
R.S.C.	141
R.D.G.	164
R.P.U.	129
R.P.B.	101
Austria	189
Franţa	de 30 de ori
R.F.G.	158
Grecia	de peste 10 ori
Finlanda	100
India	de peste 6 ori
Egipt	106
Siria	143
Brazilia	de peste 10 ori
Suedia	de circa 6 ori

În anul 1962 s-au majorat exporturile de produse sodice în Argentina, Brazilia, Indonezia, Grecia şi Turcia.

S-a exportat pentru prima dată celuloză din stuf în Anglia, India, Austria, Grecia etc. Datorită rezultatelor bune obţinute în producţia de hîrtie, cererile de celuloză papetară din stuf cresc în măsură însemnată. De asemenea, s-au exportat peste hotare sute de mii de tone de mărfuri chimice, mărturie a progresului industrial ce are loc în ţara noastră.

Un alt aspect al activităţii întreprinderii, care pe viitor va lua desigur o extindere mai mare, este acela al valorificării la export a brevetelor de invenţii romîneşti şi a tehnologiilor originale din sectorul chimic. Munca cercetătorilor şi tehnicienilor din sectorul industriei chimice s-a concretizat în numeroase invenţii, metode noi de producţie, perfecţionări tehnice ş.a., care au suscitat interesul cercurilor industriale de specialitate din numeroase ţări. În acest sens, sînt interesante unele declaraţii făcute de reprezentanţi ai unor cercuri industriale de specialitate din Anglia, S.U.A., R.F.G., Belgia, Franţa, Italia, India ş.a. Cu firme importante din aceste ţări sînt în curs tratative avansate pentru acordări de licenţe.

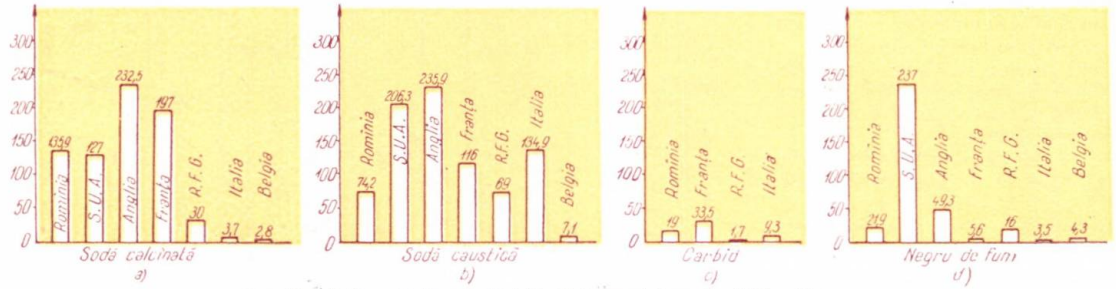


Fig. 3. Exporturile principalelor ţări exportatoare în 1961, mii t.

din Chimimport dispune astăzi de o bibliotecă şi o prospectotecă bine pusă la punct, care numără peste 4 000 de diferite materiale tehnice de specialitate din cele mai diverse domenii ale industriei chimice.

În anul 1962, produsele chimice romîneşti au fost expuse la 19 tîrguri şi expoziţii internaţionale, iar delegaţii întreprinderii Chimimport au vizitat 54 de ţări, în care au tratat şi încheiat tranzacţii comerciale.

În cadrul aceleiaşi acţiuni, de a face cunoscute produsele chimice romîneşti peste hotare, au fost editate în limbi străine şi difuzate cataloage cuprinzînd produsele exportate, precum şi numeroase prospecte şi pliante.

În anul 1962, de exemplu, a fost difuzat în străinătate un număr de peste 3 000 de asemenea materiale. În acelaşi timp, reclame ale produselor noastre au apărut într-un număr de 60 de reviste şi ziare străine de specialitate.

Ca urmare a activităţii depuse, Chimimport are astăzi relaţii comerciale cu 65 de ţări din toate regiunile globului. Datorită faptului că în anul 1962 planul de export a fost cu

În acest domeniu se întrevede un cîmp larg de activitate, căruia trebuie să i se acorde o atenţie sporită, în sensul specializării în mai mare măsură. Aceasta deoarece problema valorificării în străinătate a invenţiilor şi tehnologiilor originale este deosebită de specificul uzual de comerţ exterior.

Întrucît problema are o mare importanţă pe plan naţional, desigur că într-un viitor apropiat ea va avea rezolvarea cea mai adecvată, în sensul că această muncă se va face la nivelul necesar asigurării unor rezultate concrete din ce în ce mai numeroase pentru ţara noastră.

★

Succesele obţinute în primii trei ani ai planului de şase ani ne îndreptăţesc să credem că sarcinile de dezvoltare ale industriei chimice prevăzute pentru întreaga perioadă 1960—1965 vor fi realizate. Ca o urmare firească se creează în acelaşi timp şi condiţiile necesare majorării continue a exporturilor de produse chimice din Romînia pe pieţele externe, ceea ce va avea drept rezultat ca ţara noastră să ocupe un loc de seamă şi pe viitor printre ţările exportatoare de produse chimice.

Industria de acid sulfuric în R. P. R.

A. S. Banciu

Înainte de ultimul război mondial, producţia de acid sulfuric din Romînia a fost de aproximativ 44 mii t/an. Această producţie a fost realizată în cele şase fabrici existente la acea dată, şi anume la: Baia Mare, Firiza, Valea Călugărească, Timişoara, Cîmpina, Zlatna. În acea vreme, principala utilizare a acidului sulfuric era în industria petrolului şi, în mai mică măsură, la fabricarea sulfaţilor, şi în special a celui de cupru.

Prin creşterea deosebită a industriei chimice din R. P. Romînă după sfîrşitul războiului s-a pus pe primul plan şi mărirea capacităţii de fabricare a acidului sulfuric, produs chimic de bază al întregii industrii chimice organice şi anorganice. În prima perioadă au fost refăcute şi modernizate uzinele vechi, a căror producţie nu a mai reprezentat în anul 1946 decît 25 mii t, iar în anul naţionalizării industriei (1948) producţia de acid sulfuric a fost de 28 mii t.

Dar refacerea vechilor capacităţi, precum şi mărirea acestora nu puteau să satisfacă nici pe departe cerinţele tot mai mari de acid sulfuric ale ţării, în plină dezvoltare industrială. Astfel, au fost construite uzine noi, printre care una de proporţii mai mici, pentru necesităţile locale ale Combinatului chimic-Victoria, şi două moderne, de proporţii mari — puternic automatizate —, una la Copşa Mică, iar cealaltă la Năvodari, lîngă Constanţa; ultima dă acidul sulfuric necesar pentru fabricarea îngrăşămintelor cu fosfor.

Sulful necesar fabricării acidului sulfuric rezultă la prelucrarea minereurilor neferoase (Baia Mare şi Copşa Mică), şi a piritelor, care de altfel constituie principala bază de materii prime din aproape toate ţările Europei. La Fabrica de acid sulfuric de la Năvodari, prin aplicarea procedeului în strat fluidizat se pot folosi cu rezultate deosebit de bune şi piritele cu o concentraţie redusă în sulf.

Faţă de atenţia ce s-a acordat industriei de acid sulfuric din Romînia, şi rezultatele sînt deosebite. În vreme ce producţia mondială de acid sulfuric a trecut de la 16 410 mii t în anul 1938 la 54 100 mii t în anul 1962, adică o creştere de 3,3 ori, în Romînia — în acelaşi interval de timp — s-a trecut de la 44 mii t la 336 mii t, adică o creştere de 7,5 ori. Dacă se ia ca bază de plecare anul 1950, se constată că pînă în anul 1962 producţia mondială abia s-a dublat (a crescut de 1,95 ori), în vreme ce producţia din Romînia a crescut de 6,3 ori. Pentru anul 1965 producţia de acid sulfuric este planificată la 750 mii t (fig. 1).

Evoluţia comparativă dintre producţia mondială de acid sulfuric şi cea din R. P. Romînă este dată amănunţit în tabela 1.

Calculînd media anuală de creştere între anii 1938 şi 1962, se constată că pe plan mondial ea reprezintă 10% (9,6%), iar în R. P. Romînă — 27%, iar dacă se ia în consideraţie creşterea între anii 1950 şi 1962, rezultă o creştere anuală pe plan mondial de 8%, iar în R. P. Romînă de 44%.

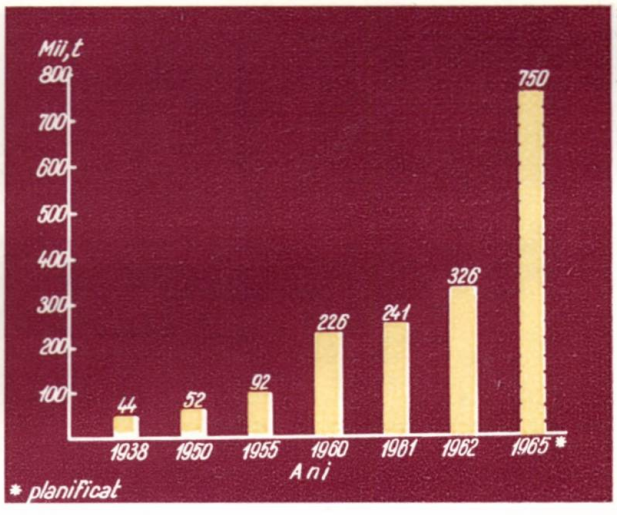


Fig. 1. Evoluţia şi perspectivele producţiei de acid sulfuric în R. P. Romînă.

Faţă de aceste creşteri, se poate constata că pe cap de locuitor Romînia avea o producţie de acid sulfuric de sub 3 kg în anul 1938, faţă de 7,6 kg media mondială, dar a ajuns în anul 1962 să depăşească media producţiei mondiale, realizînd o cifră de 17,8 kg, faţă de 17,6 kg media mondială. Pentru anul 1965, producţia mondială calculată pe cap de locuitor, considerînd că şi în anii 1962—1965 va continua aceeaşi creştere ca între anii 1959 şi 1962, de aproximativ 2 mil. t pe an, poate fi apreciată la 18,6 kg, în vreme ce cea din R. P. Romînă va fi de două ori mai mare (37,7 kg). Prin această cifră, ţara noastră se apropie de producţia actuală pe cap de locuitor din Italia şi Franţa, care este (pentru anul 1960) de 41 şi respectiv 44,5 kg.

Dacă înainte de război producţia de acid sulfuric era absorbită în special de industria petrolieră, în ultimul timp ea este

Tabela 1

EVOLUȚIA PRODUCȚIEI DE ACID SULFURIC

Anii	Mondială			R. P. Romînă		
	mii t	indici	indici	mii t	indici	indici
1938	16 410	100	—	44	100	—
1950	27 840	168	100	52	117	100
1955	39 800	242	144	92	207	177
1960	50 196	306	181	226	512	432
1961	52 626	315	190	241	545	460
1962	54 100	330	195	326	740	625

dirijată în cea mai mare parte spre fabricarea îngrășămintelor cu fosfor, care se produc atît la Uzina de îngrășăminte chimice — Valea Călugărească, cît și la Fabrica din Năvodari. În Marea Britanie și Statele Unite, industria îngrășămintelor chimice absoarbe aproximativ 1/3 din acidul sulfuric fabricat, în Franța, aproximativ 1/2, iar în Japonia și Italia, peste 2/3. Situația din R. P. Romînă este asemănătoare cu cea din Italia și Japonia, căci și în țara noastră se folosesc în acest sector 2/3 din acidul sulfuric produs.

Cealaltă treime a producției de acid sulfuric din R. P. Romînă se utilizează în industria petrolieră, metalurgică, sinteze organice, la fabricarea pămîntului decolorant și a sulfaților (de fier, cupru, aluminiu), a bicromatului de sodiu etc.

Prin faptul că toate instalațiile noi de acid sulfuric care au fost construite au la bază procedeul de contact, ponderea acestuia a crescut — față de producția totală — de la 34% în anul 1938 la peste 85% în anul 1963.

Întrucît acidul sulfuric își păstrează și astăzi rolul de barometru al producției chimice în ansamblul său, realizările romînești în domeniul acidului sulfuric reflectă totodată și progresele generale obținute în industria chimică, precum și cele ce se vor realiza în viitor.

RECENZII

A. MARINESCU, C. RABEGA și I. RIȘAVI:

Chimie generală. Editura didactică și pedagogică, București, 1962, 811 p.

Autorii acestei lucrări au căutat să cuprindă într-un singur volum legile generale ale chimiei și structura materiei, descrierea elementelor și compușilor anorganici, precum și prezentarea celor mai importante combinații organice. În general se remarcă intenția autorilor de a sistematiza cît mai mult materialul și de a respecta nomenclatura internațională adoptată pentru combinațiile chimice.

Prima parte din carte se referă la structura materiei, unele domenii ale chimiei fizice și legile fundamentale ale chimiei. Prezentînd la un nivel mediu noțiunile de bază necesare înțelegerii fenomenelor chimice, alături de definiții și noțiuni elementare sînt date și unele relații matematice (din algebra superioară), considerate absolut utile pentru înțelegerea materialului expus. Pentru a face cunoscută structura atomului în lumina cunoștințelor moderne, autorii au expus datele fundamentale prezentîndu-le într-o formă succintă și trecînd sumar peste explicarea structurii atomului pe baza mecanicii ondulatorii. De asemenea, asupra nucleului atomic nu se dau decît cunoștințe de mult depășite, într-un spațiu foarte restrîns. Este regretabil că sînt prezentați numai protonii și neutronii, și nu și celelalte particule nucleare identificate pînă acum. Este, de asemenea, greu de înțeles de ce sistemul periodic al elementelor a fost expus înainte de a se prezenta structura atomilor, știind bine că pentru justa înțelegere a legii periodicității este necesară cunoașterea structurii atomului.

În continuare, legăturile chimice sînt bine expuse, dîndu-se numeroase exemplificări foarte necesare. Asupra legăturii metalice ar fi trebuit să se insiste mai mult, chiar cînd se revine asupra acesteia la descrierea metalelor. Legile gazelor și starea gazoasă sînt prezentate succint, dar destul de complet, ca și starea solidă. Proprietățile soluțiilor constituie un subiect tratat pe larg, ca și coloizii.

Deși dispuse separat, capitolele consacrate electrochimiei cuprind complexele procese ce au loc în elementele galvanice și în electroliți, aceste procese fiind expuse într-o formă explicită, deși succintă.

Ceea ce trebuie subliniat este faptul că s-a acordat o mare atenție reacțiilor de oxidoreducere, celor de disproporționare și cu formare de complecși, numeroasele exemple date fiind de un real folos.

Prima parte a cărții se încheie cu un capitol despre radioactivitate și fisiune nucleară, care reprezintă o introducere în acest domeniu.

Partea a doua a cărții, consacrată chimiei anorganice, cuprinde descrierea elementelor și compușilor anorganici respectivi, ordinea de expunere fiind impusă de clasificarea după subgrupele sistemului periodic. Materialul este bine sistematizat, avînd la fiecare capitol (subgrupă) o parte generală cuprinzînd prezentarea sub formă de tabele a elementelor din acea subgrupă, cu repartiția electronilor pe straturi și valențele fiecărui element. După prezentarea caracterelor comune, subliniind cele specifice, se dau proprietățile fizice ale elementelor respective tot în tabele.

Pentru fiecare element se prezintă starea în natură, metode de preparare, proprietăți, întrebuințări, compușii fiind prezentați sistematic: oxizi și hidroxizi, compuși cu metaloizi după grupele din sistemul periodic, subliniindu-se importanța celor mai însemnați.

Trebuie arătat faptul că autorii s-au orientat just dezvoltînd elementele de primă importanță pentru economia națională și procedeele industriale aplicate în țară. Numeroasele indicații de industrii indigene (deși succinte și uneori cu lipsuri) sînt binevenite. Ar trebui remarcat însă că nu toate procedeele industriale sînt la fel de clar expuse. Pentru o mai bună înțelegere era indicat să se dea și explicații în text la figuri. Astfel, ar fi fost mai bine înțeles procedeul de obținere a sulfurii de carbon, a acidului azotic de sinteză etc.

În ultima parte a cărții, după prezentarea tuturor claselor de hidrocarburi, combinațiile organice sînt sistematizate după grupele funcționale. Sînt prezentați cei mai de seamă reprezentanți ai fiecărei clase de combinație și uneori sînt indicate succint metodele industriale respective. Deși se arată industriile organice dezvoltate la noi în țară și sarcinile de viitor ale acestora, ar fi fost bine să se expună mult mai pe larg unele industrii importante (petrochimică, prelucrătoare de țiței), care sînt prea sumar tratate.

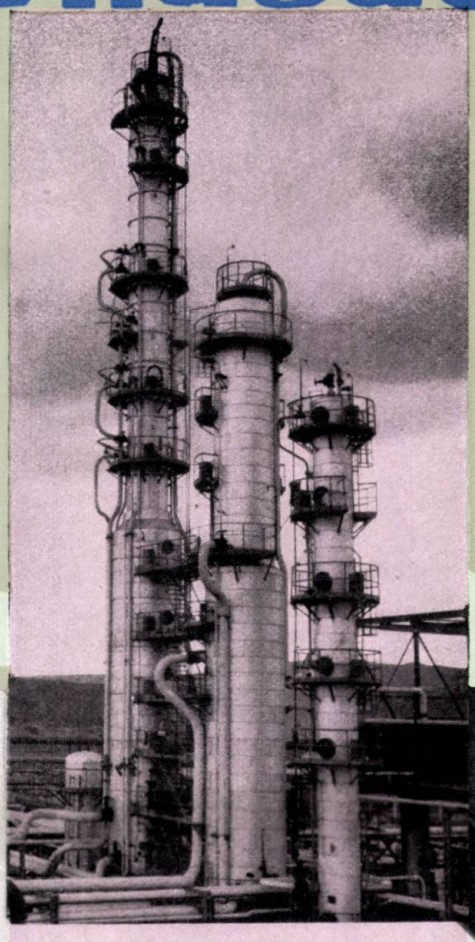
Ar mai trebui semnalată, ca o lipsă a editurii, absența unei erate, deoarece s-au strecurat destule greșeli în text (la tabela de la pag. 40 ș.a.) și mai ales în tabla de materii.

REVISTA DE CHIMIE organ al Ministerului Industriei Petrolului și Chimiei și al Consiliului Național al Inginerilor și Tehnicienilor din R.P.R. (C.N.I.T.). Redacția: București, str. Ion Ghica nr. 3, Raion Tudor Vladimirescu, telefon 16.78.78 și 13.52.23. Revista este editată de Centrul de documentare al industriei petrolului și chimiei. Abonamentele pentru biblioteci, cabinetele tehnice, individuale se pot achita în numerar sau în contul nostru de virament: Centrul de documentare al industriei petrolului și chimiei — Sectorul publicațiilor tehnice, telefon 14.72.10/176 Bd. N. Bălcescu nr. 16, Raionul 30 Decembrie, cont 136—402—17 B.R.P.R. Filiala 30 Decembrie București. Tarif pentru întreprinderi: lei 160 anual. Tarif pentru abonamentele individuale: lei 30 anual. Prețul unui exemplar: lei 5. Index 43 404. Taxele poștale plătite în numerar conform aprobării D.G.P.Tc. nr. 560/11 759/1962.

Tiparul executat la întreprinderea poligrafică «Arta grafică», Calea Șerban Vodă, nr. 133—135, București.

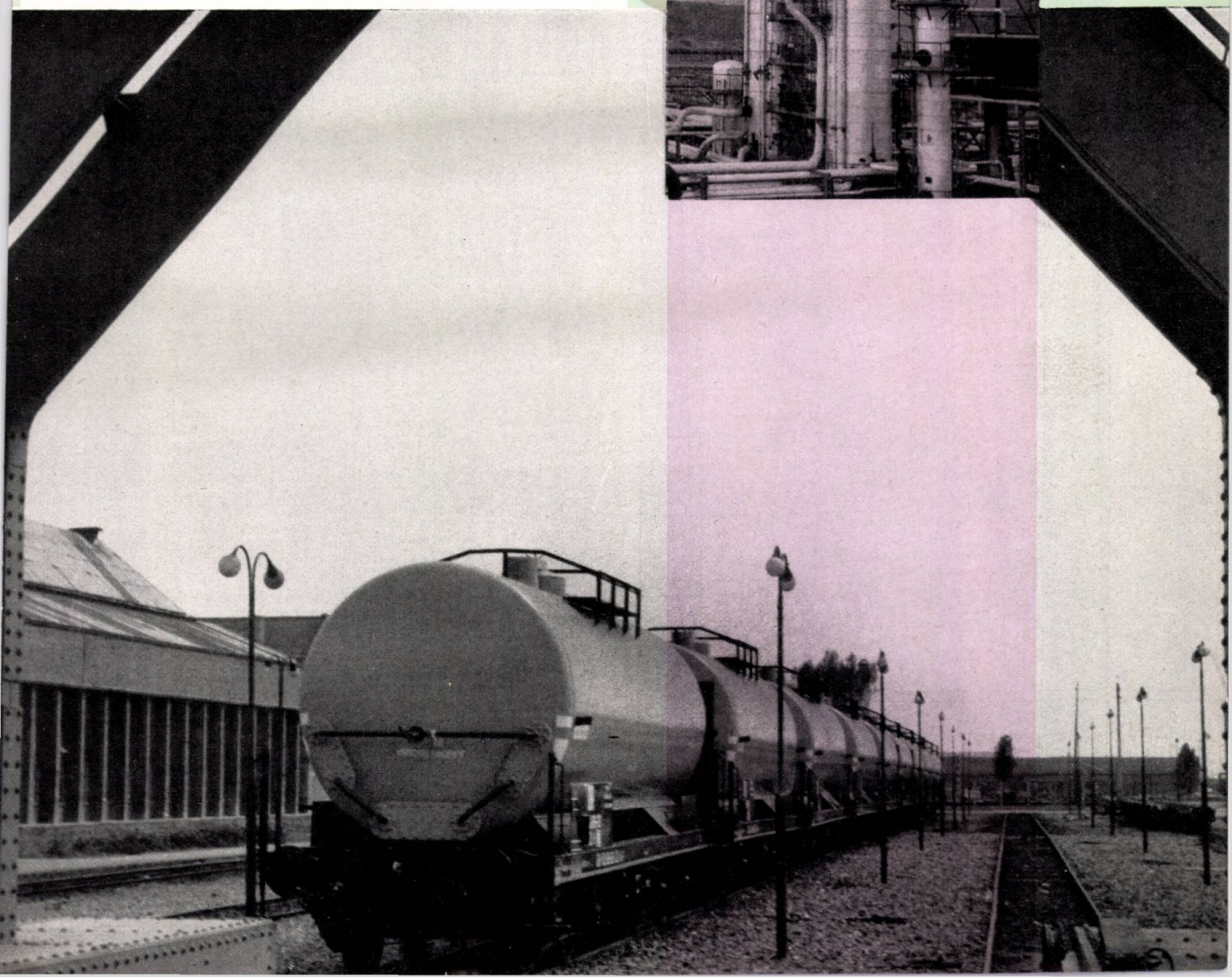
Uzinele 23 AUGUST

Bd. Muncii nr. 256 ● București ● Tel. 21.60.30



UTILAJE PENTRU INDUSTRIA CHIMICĂ ȘI PETROLIERĂ

- Rezervoare de diferite capacități
- Schimbătoare de căldură de diferite tipuri
- Coloane pentru industria petrolieră
- Vagoane cisterne speciale
- Piese de schimb pentru uzinele chimice



MICROANALIZĂ ELEMENTARĂ – APARAT DUPĂ KNOBLOCH

Pentru determinarea repetată a carbonului și hidrogenului într-o singură operație. Se pot efectua 20—30 de determinări de C și H pe zi datorită combustiei complet automatizate cu programare selectivă.

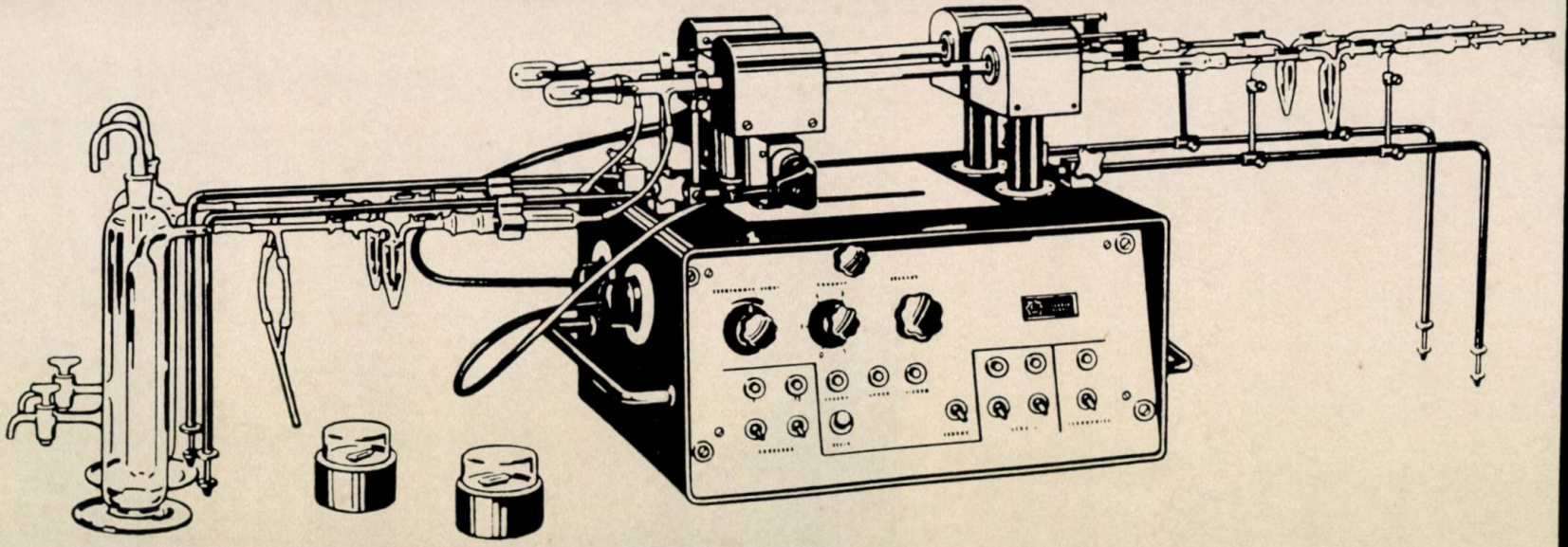
Durata unei duble determinări — 12 minute.
La cerere se livrează aparatura pentru determinarea azotului.

VEB LABORGERÄTE, LEIPZIG N22

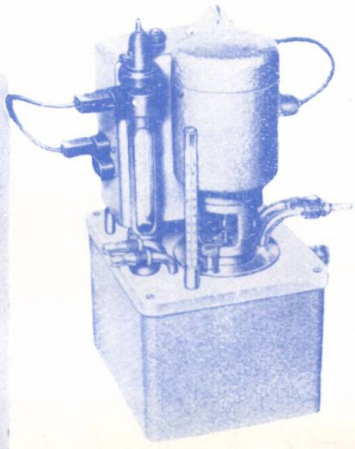
Exportator :
Deutsche Export-und Importgesellschaft

Feinmechanik-Optik m.b.H.

Berlin, C2, Schicklerstrasse 7
REPUBLICA DEMOCRATĂ GERMANĂ



VEB Prüfgeräte Medingen



Un nou microtermostat tip U_1

Variație rapidă a temperaturii de lucru datorită conținutului minim al băii, releu electronic, precizie de reglare avansată și măsurători în intervale reduse.

Domeniu de temperaturi	—30 la +150°C
Precizie de reglare	±0,05°
Putere necesară pentru încălzire	130/200/400/600 W

Sortimente noi ale uzinei noastre:

- **Durometru pentru determinarea gradului de coacere, respectiv a durității fructelor și legumelor**
- **Ultratermostat înregistrator tip UR**
- **Test viscozimetru**
- **Tester pirogen**
- **Aparat complet automatizat pentru studiul distilării DESTIMAT**
- **Termostat suspensibil tip E 1**

Exportator:
ÎNTREPRINDEREA DE EXPORT-IMPORT
Feinmechanik-Optik m.b.H.
BERLIN C_2, SCHICKLERSTRASSE 7
REPUBLICA DEMOCRATĂ GERMANĂ

ABONAȚI-VĂ LA REVISTELE:

REVISTA DE CHIMIE
PETROL ȘI GAZE
CELULOZĂ ȘI HÎRTIE

EDITATE DE MINISTERUL INDUSTRIEI PETROLULUI ȘI CHIMIEI — CENTRUL DE DOCUMENTARE AL INDUSTRIEI PETROLULUI ȘI CHIMIEI — ÎN COLABORARE CU CONSILIUL NAȚIONAL AL INGINERILOR ȘI TEHNICIENILOR DIN R.P.R.

Abonamentele se primesc pe adresa: Centrul de documentare al industriei petrolului și chimiei, București, bd. N. Bălcescu nr. 16, Raionul 30 Decembrie, tel. 14.72.10/176, în contul de virament nr. 0136402-17, Filiala 30 Decembrie B.R.P.R.

COSTUL UNUI ABONAMENT ANUAL PENTRU MUNCITORI, TEHNICIENI ȘI INGINERI ESTE DE LEI 30.
COSTUL UNUI ABONAMENT ANUAL PENTRU INSTITUȚII ESTE:

REVISTA DE CHIMIE	LEI 160
PETROL ȘI GAZE	LEI 100
CELULOZĂ ȘI HÎRTIE	LEI 100

Utilizarea unor materii prime bune

— o premisă pentru obținerea produselor finite de calitate superioară.

Vă oferim:

Dizolvant B 17

Dizolvant B 18

Agent de solubilizare și diluare pentru industria lacurilor și adezivilor

Acetat de metil

Dizolvant cu punct de fierbere scăzut pentru industria lacurilor și adezivilor

Acetat de hexil

Dizolvant cu punct de fierbere ridicat pentru industria lacurilor

Hexantriol tehnic

Octandiol tehnic

Materii prime pentru plastifianți și lacuri pe bază de rășini sintetice

Hexalal A

Materie primă pentru scopuri speciale în industria lacurilor

La cerere vă stăm la dispoziție cu prospecte detaliate.

Informații de export se obțin prin:

Deutscher Innen-und Aussenhandel Chemie
Berlin C2
Georgenkirchplatz 6—12
Telefon: 51.05.41
Adresa telegrafică: Diachem
REPUBLICA DEMOCRATĂ GERMANĂ

Muncitori,

tehnicieni,

ingineri

Editura tehnică publică cărți tehnice în următoarele domenii ale tehnicii și științelor aplicate: metalurgie, construcții de mașini și utilaje, energetică, electrotehnică, automatică, electronică industrială, televiziune, telecomunicații cu fir, chimie, industrie chimică, geologie, mine, petrol și gaze, construcții, materiale de construcții, instalații, industria lemnului, industrie ușoară, industrie alimentară, transporturi, matematică, fizică, dicționare, lexicoane, arhitectură.

Cărțile apărute în Editura tehnică se pot procura:

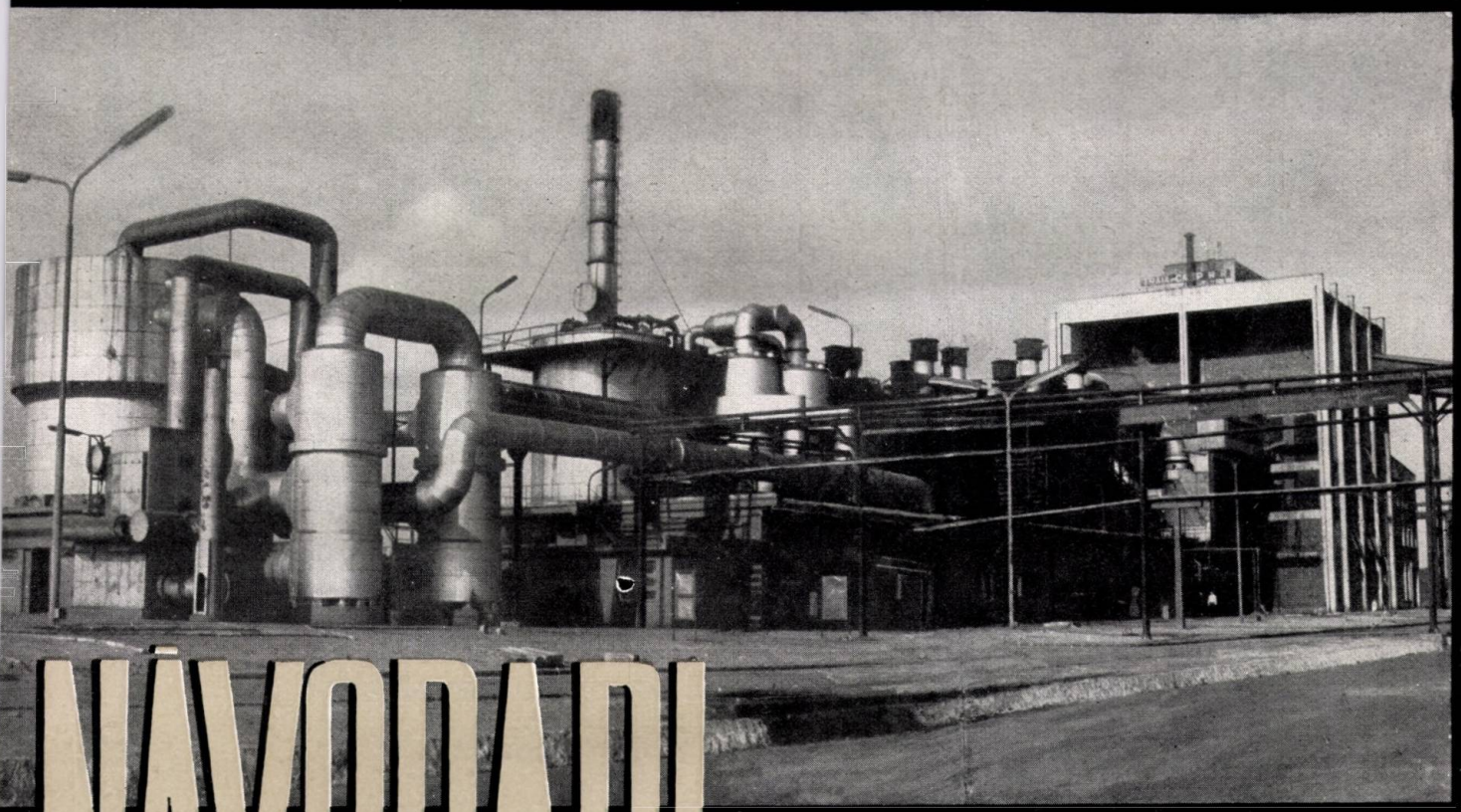
Din librăriile de la orașe și sate.
Prin magazinele cooperației de consum.
Prin difuzorii de cărți din întreprinderi și instituții.
Prin difuzorii de cărți din comune și sate.

Pentru a contribui la îmbunătățirea activității editoriale cu privire la literatura tehnică, trimiteți observațiile și propunerile dvs. la:

EDITURA TEHNICĂ

STR. ȘTIRBEI VODĂ, Nr. 37
RAIONUL „16 FEBRUARIE"
BUCUREȘTI

UZINA DE SUPERFOSFAȚI ȘI ACID SULFURIC



NĂVODARI

produce

PENTRU AGRICULTURĂ

SUPERFOSFAT SIMPLU
SUPERFOSFAT GRANULAT

PENTRU INDUSTRIE

ACID SULFURIC
SULFIT DE SODIU
ACID SULFURIC CHIMIC PUR
FLUOROSILICAT DE SODIU
UTILAJ CHIMIC

Garanţie a calităţii şi economiei !..

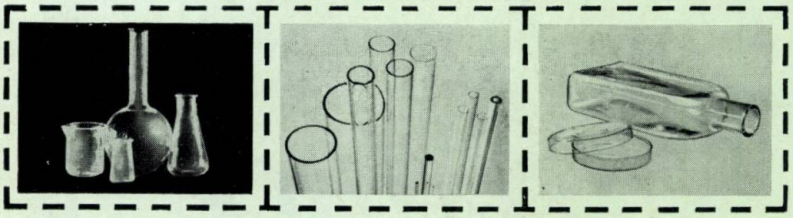
Prin calităţile sale deosebite, sticla 7 740 PYREX a devenit materialul universal al chimistului.

Poate fi întrebuinţată în nenumărate feluri fără nici un risc, chiar la temperaturi ridicate, suportînd frigul şi căldura; este anticorosivă, de o transparenţă inalterabilă, rezistentă la şoc, aptă pentru toate întrebuinţările, ceea ce duce în timp la realizarea de importante economii.

Chimistul apreciază netezimea suprafeţei, neporozitatea sa, care, ţinînd seamă şi de compoziţia sa chimică neutră, permite manipularea tuturor produselor fragile, corosive sau la temperatură ridicată.

PYREX & FRANCE

Toate aparatele de laborator ale seriei PYREX standard poartă marca distinctivă alăturată. Numai această marcă vă poate garanta că acestea sînt produse PYREX fabricate de SOVIREL-Franţa.



Fabricat în Franţa de **SOVIREL**

27, R. DE LA MICHODIÈRE - PARIS 2e - RIC. 23-49 **FRANCE**

Uzinele chimice

- SĂRURI SODICE • SĂRURI MERCURICE
  SĂRURI GALVANICE
- SĂRURI DE TRATAMENTE TERMICE
  SĂRURI DE BARIU
- INSECTICIDE PRAFURI
  INSECTICIDE LICHIDE
- INSECTICIDE FUNGICIDE
  RATICIDE
- INGRĂŞĂMINTE MIXTE
- ARGON
  PENTRU CORPURI DE ILUMINAT PURITATE 98%
  PENTRU SUDURĂ ÎN ATMOSFERĂ INERTĂ
  PURITATE 99,2%
- IERBICID
  2,4–D
  IERBICID SELECTIV PENTRU PĂIOASE, PORUMB ŞI UNELE LEGUME ✧ STIMULATOR ÎN CULTURA TOMATELOR

MAI

BUCUREŞTI
Bd. Ion Şulea nr. 246 bis
Telefon 21.20.80

FABRICA DE MASE PLASTICE

FABRICĂ ÎN MOD CURENT

I. MATERIALE DE PROTECȚIE

MĂȘTI CONTRA GAZELOR TOXICE INDUSTRIALE ● MĂȘTI IZOLANTE ● MĂȘTI CONTRA PRAFULUI INDUSTRIAL ● MĂȘTI PENTRU SUDORI ● CĂȘTI DE PROTECȚIE PENTRU MINERI, SILVICULTORI, MOTOCICLIȘTI

II. PRODUSE DIN CAUCIUC

ANVELOPE AUTO REȘAPATE ● GARNITURI DIFERITE PENTRU AUTOVEHICULE ● GARNITURI PENTRU APARATE INDUSTRIALE REZISTENTE LA ULEIURI ȘI PRODUSE PETROLIERE

III. SPUME MOI ȘI DURE DIN POLICLORURĂ DE VINIL PENTRU

IZOLAȚII FONICE ȘI TERMICE ● TAPIȚERIE ● FLOTORI PENTRU INDUSTRIA PESCUITULUI ETC.

IV. PIESE DIN MATERIALE PLASTICE TERMORIGIDE (BACHELITĂ ȘI AMINOPLAST) PENTRU

INDUSTRIA CONSTRUCTOARE DE MAȘINI ● INDUSTRIA ELECTROTEHNICĂ ● INDUSTRIA TEXTILĂ ● ARMĂTURI SANITARE

V. AMBALAJE

DIN MATERIALE PLASTICE TERMORIGIDE PENTRU MEDICAMENTE, PRODUSE CHIMICE, PRODUSE ALIMENTARE ● DIN MATERIALE PLASTICE TERMOPLASTE (PCV ÎN DIFERITE CULORI) PENTRU PRODUSE ALIMENTARE, ZAHAROASE, LACTATE ETC.

E 1446

REVISTA DE CHIMIE

11-12

București, noiembrie—decembrie 1963, vol. 14, p. 623—716

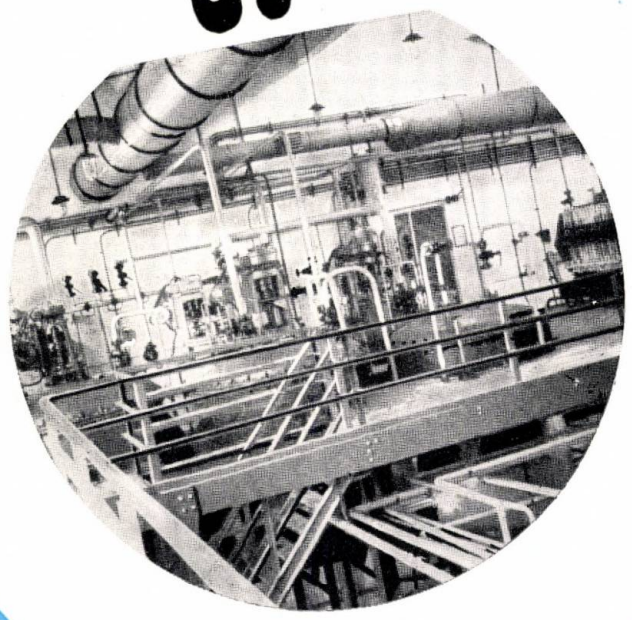
CHIMIMPORT

CHIMIMPORT

HOCHWERTIGE RUMÄNISCHE FARBSTOFFE:

— Direkt-Farbstoffe
— Direkt-lichtechte Farbstoffe
— Säure-Farbstoffe
— Schwefel-Farbstoffe
— Azonaphtol-Farbstoffe
— Induline

Für die Textilindustrie
Für die Lederindustrie
Für die Papierindustrie



CHIMIMPORT
BUCURESTI

Allein-Exporteur von Rumänien:

CHIMIMPORT — BUKAREST

Bd. Republicii, 10 — Postfach 525
Telex. 215 — Telefon 16.06.36
Telegrammadresse: CHIMIMPORT — BUKAREST

ORS. ÁGOS MŰSZAKI VÖNYVTÁRÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖRPONT 1883

REVISTA DE CHIMIE

Cuprins

C. D. NENIŢESCU, C. HUCH, E. DANCIU, E. ALEXANDRESCU, N. GOLDENBERG şi T. BOIANGIU	623—631	Polietilena AS. Polietilenă obţinută cu un catalizator de amil-sodiu şi tetraclorură de titan
I. MATEI şi A. PETRUŞ	632—638	Unele rezultate în obţinerea cauciucurilor poliuretanice
I. POGANY, A. GLATZ şi M. BANCIU	639—642	Aparatură pentru producerea cetenei
FL. BUTACIU	643—646	Fracţionarea polivinilalcoolului
P. BUCHWALD şi A. KÖVENDI	647—649	O nouă metodă de laborator pentru prepararea acidului 2-metil-4-clor-fenoxiacetic pur
AL. SAUCIUC, J. SAUCIUC, R. DĂNEŢ şi M. RUSAN	650—654	Contribuţii la obţinerea solvocilinului. (Pirolidinometiltetraciclină injectabilă)
F. OLARU, A. TRIANDAF şi M. PETRESCU	655—660	Cuptoarele rotative scurte şi utilizările lor în metalurgia metalelor neferoase. I. Prelucrarea scoarţelor antimonioase
A. MOSCOVICI şi A. CORNEA	661—668	Prăjirea clorurantă a minereurilor oxidate. Unele consideraţii asupra schimbului de clor între clorura de calciu şi oxizii unor metale
A. WOHL şi O. RADU	669—673	Contribuţii la calculul coloanelor de rectificare. III. Discuţie cu privire la posibilitatea de înlocuire a curbei de echilibru printr-o dreaptă raportată la componentul mai volatil
H. SANIELEVICI, L. FLORU şi M. CIBU	673—677	Posibilităţi de valorificare a *o*-nitroetilbenzenului în domeniul coloranţilor
CRONICĂ	677—679	
LABORATOR		
A. HANEŞ, H. ROŞCA şi D. SĂNDULESCU	680—681	Determinarea melaminei în prezenţa amelidei, amelinei şi ureei
FR. JOHAN şi M. ZAHARIA	682—687	Cromatografia pe strat subţire. Caracteristici şi avantaje
SCURTE COMUNICĂRI		
I. SELMICIU, E. CREANGĂ, N. URICARU, R. CÎMPEANU şi N. MURGU	688	Obţinerea fenacetinei pure cu ajutorul răşinilor schimbătoare de ioni
M. VEZA, P. BUCHWALD şi A. KÖVENDI	688	Noi substanţe preparate din nitroetilbenzen cu presupusă acţiune insectofungicidă
CL. SCHÖNBERGER, V. VOINESCU şi A. BALOGH	688—689	Despre esterii tosilici ai nitrililor glicolic şi lactic
M. STERESCU şi C. IOAN	689	Dozarea amperometrică a sulfului din substanţe organice
PROTECŢIA MUNCII	690—691	
BREVETE	691—692	
RUBRICA TÎNĂRULUI INGINER		
I. RIZESCU	693—696	Distilarea în ceaţă
INFORMAŢII ECONOMICE	697—699	
DOCUMENTARE	700—711	
RECENZII	712—716	

COMITETUL DE REDACŢIE

Ing. dr. I. Moldovan, redactor responsabil, ing. Edith Beral, prof. dr. ing. E. Bratu, membru corespondent al Academiei R.P.R., Laureat al Premiului de Stat, ing. L. Claudian, conf. I. Drimuş, Laureat al Premiului de Stat, ing. V. Hossu, ing. R. Mihail, Laureat al Premiului de Stat, acad. prof. dr. ing. C. D. Neniţescu, Laureat al Premiului de Stat, prof. dr. I. V. Nicolescu, acad. prof. dr. ing. Cr. Simionescu, Laureat al Premiului de Stat, ing. Th. Sorin, prof. dr. ing. M. Zapan

Fotografia de pe coperta I reprezintă un aspect de la Combinatul chimic—Borzeşti.

FOREIGN TRADE STATE COMPANY
INDUSTRIALEXPORT
BUCHAREST
RUMANIAN PEOPLE'S REPUBLIC

BUCHAREST RUMANIA
2, GABRIEL PERI STREET
TELEPHONE 116 TELEX 224

MODERN, RAPID, HIGHLY EFFICIENT DRILLING EQUIPMENT

Designed for oil and gas well drilling of great, middle and small depth

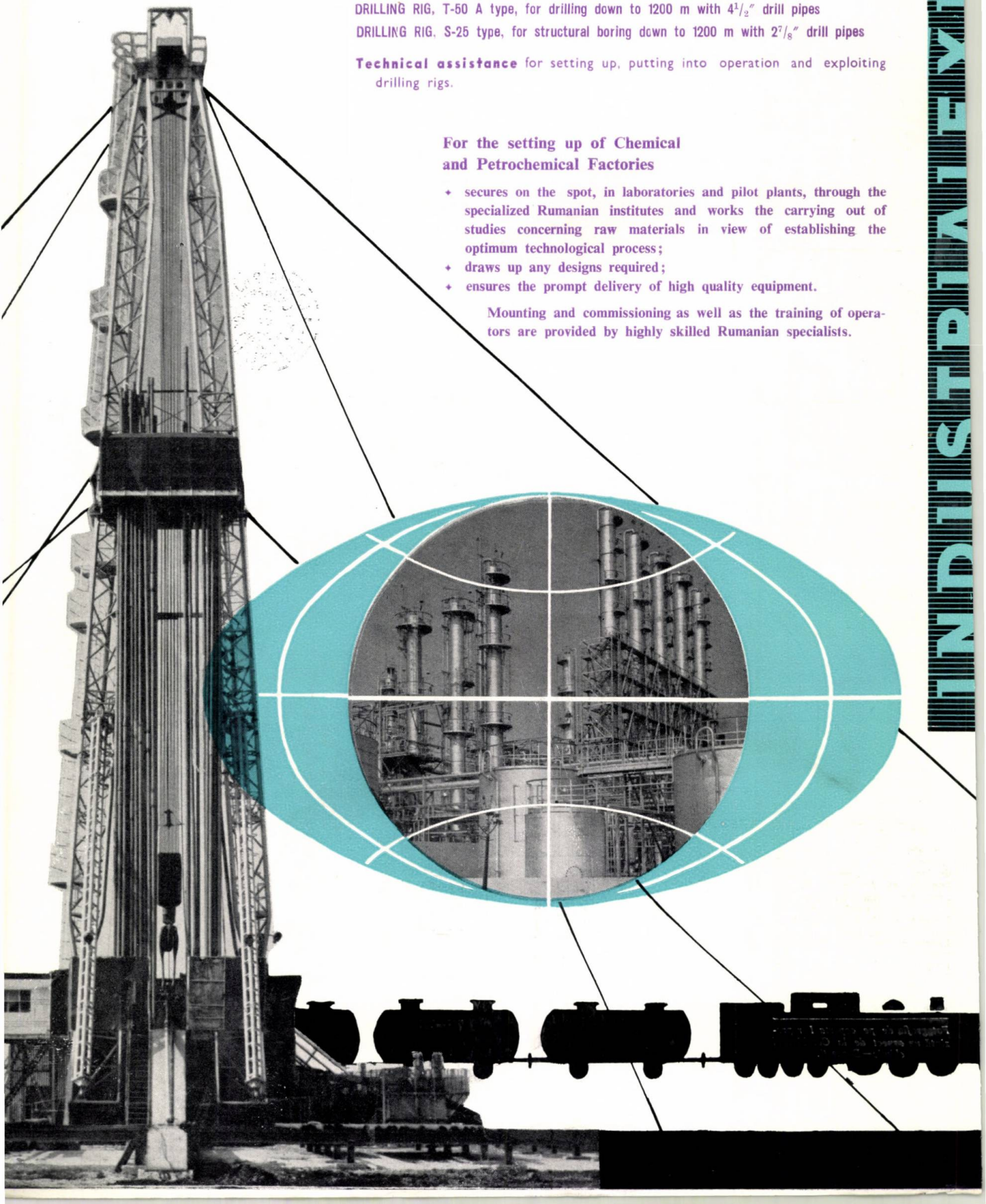
DRILLING RIG, 4 DH-315 type, for drilling down to 6000—7000 m with $4^1/_2''$ drill pipes
DRILLING RIG, 3 DH-200 type, for drilling down to 4500—5000 m with $4^1/_2''$ drill pipes
DRILLING RIG, 4 LD-150 B type, for drilling down to 3200 m with $4^1/_2''$ drill pipes
DRILLING RIG, 2 DH-75 A type, for drilling down to 2000 m with $4^1/_2''$ drill pipes
DRILLING RIG, T-50 A type, for drilling down to 1200 m with $4^1/_2''$ drill pipes
DRILLING RIG, S-25 type, for structural boring down to 1200 m with $2^7/_8''$ drill pipes

Technical assistance for setting up, putting into operation and exploiting drilling rigs.

For the setting up of Chemical and Petrochemical Factories

- secures on the spot, in laboratories and pilot plants, through the specialized Rumanian institutes and works the carrying out of studies concerning raw materials in view of establishing the optimum technological process;
- draws up any designs required;
- ensures the prompt delivery of high quality equipment.

Mounting and commissioning as well as the training of operators are provided by highly skilled Rumanian specialists.



INDUSTRIALEXPORT

К. Д. Неницеску, К. Хух, Ф. Данчу, Р. Александреску, Н. Гольденберг и Т. Боянжиу: **Полиэтилен AS. Полиэтилен полученный с помощью амилнатриевого катализатора и четыреххлористого титана.**

Описывается румынский способ полимеризации этилена амилнатриевым катализатором и четыреххлористым титаном и указываются свойства нового материала, главным образом его высокая стойкость при повышенных температурах. Настоящая работа была проведена при сотрудничестве Научно-исследовательского химического центра Академии РНР, в отношении лабораторных исследований и Научно-исследовательского института химии Министерства нефтяной и химической промышленности по вопросам строительства и работы опытной установки, а также в отношении определения физико-механических характеристик переработки материала.

Rev. Chim. **14**, 11—12, p. 623
Д.К. 678.742

И. Матей и А. Петруш: **Некоторые результаты по получению полиуретановых каучуков.**

В настоящей статье вкратце освещается часть исследований проведенных Химическим институтом им. Петру Пони по получению полиуретанового каучука на основе 4,4'-дибензил-диизоцианата, приготовленного из п-нитротолуола. Излагается механизм реакции полиприсоединения. Изучается кинетика первой фазы процесса в расплаве реагентов и изменение молекулярного веса в зависимости от времени и молярных соотношений. Делаются заключения применительно к случаю производства на опытной установке.

Rev. Chim. **14**, 11—12, p. 632
Д.К. 678.664

И. Погани, А. Глац и М. Банчу: **Аппаратура для производства кетена.**

Описывается высокопроизводительная аппаратура для приготовления кетена в лаборатории. В статье приводится описание пиролиза ацетона. Аппарат можно использовать и для других видов пирогенизации, как например кетена из уксусной кислоты, бутадиена из циклогексена и др. Описанный аппарат состоит из реактора изготовленного из нержавеющей стали, подогреваемого сильным электрическим током, проходящим непосредственно через стенку трубки. Указаны оптимальные условия работы для пиролиза ацетона.

Rev. Chim. 14, 11—12, p. 639
Д.К. 547.387

Ф. Бутачу: **Фракционирование поливинилового спирта.**

Разработан прямой метод установления распределения молекулярного веса, основанный на экстракции тонкой пленки поливинилового спирта.

Метод отличается простотой, быстротой, дает воспроизводимые результаты и может быть применен при серийных определениях.

На основании этого метода удалось уточнить сравнительные критерии между некоторыми условиями получения и переработки поливинилового спирта с одной стороны и распределением молекулярного веса — с другой.

Rev. Chim. **14**, 11—12, p. 643
Д.К. 640.744

П. Бухвальд и А. Кевенди: **Новый лабораторный метод приготовления очищенной 2-метил-4-хлор-феноксиуксусной кислоты.**

В проведенных опытах авторы исходили от ацетилированного орто-толуидина, подвергнутого хлорированию в растворе уксусной кислоты, получив очищенный 2-метил-4-хлор-ацетанилид свободный от других изомеров. Путем гидролиза ацетиламиновой группы аминовая группа превращается в фенольную группу, которая затем присоединяется к монохлоруксусной кислоте в присутствии едкого натра. Этим путем 2-метил-4-хлор-феноксиуксусная кислота была получена в чистом виде с точкой плавления 119,5—120°С.

Rev. Chim. 14, 11—12, p. 647
Д.К. 547.562.4—292:547.472.2—562.1:632.954

А. Саучук, Ж. Саучук, Р. Дэнец и М. Русан: **К вопросу получения сольвоциллина (пиролидинометилтетрациклин для инъекций).**

Разработаны два технологических процесса для получения сольвоциллина (пиролидинометилтетрациклин кондиционированный для внутримышечных и внутривенных инъекций).

Процесс *A*, при котором ПМТ получается в виде основания, обусловли-

Содержание

К. Д. Неницеску, К. Хух, Ф. Данчу, Р. Александреску, Н. Гольденберг и Т. Боянжиу, Полиэтилен AS. Полиэтилен полученный с помощью амилнатриевого катализатора и четыреххлористого титана 623

И. Матей и А. Петруш, Некоторые результаты по получению полиуретановых каучуков 632

И. Погани, А. Глац и М. Банчу, Аппаратура для производства кетена 639

Ф. Бутачу, Фракционирование поливинилового спирта 643

П. Бухвальд и А. Кевенди, Новый лабораторный метод приготовления очищенной 2-метил-4-хлор-феноксиуксусной кислоты 647

А. Саучук, Ж. Саучук, Р. Дэнец и М. Русан, К вопросу получения сольвоциллина (пиролидинометилтетрациклин для инъекций) 650

Ф. Олару, А. Триандаф и М. Петреску, Короткие вращательные печи и их применение в металлургии цветных металлов. I. Обработка сурьмяных настылей 655

А. Московичи, А. Корня, Хлорирующий обжиг окисленных руд. Соображения относительно обмена хлора между хлористым кальцием и окислами ряда металлов 661

А. Воль и О. Раду, К вопросу расчёта ректификационных коллонн. III. Обсуждение возможности замены кривой равновесия прямой, отнесенной к наиболее летучему компоненту 669

Х. Саниелевич, Л. Флору и М. Чибу, Возможности использования *о*-нитроэтилбензола на производстве красителей 673

ХРОНИКА 677

ЛАБОРАТОРИЯ

А. Ханеш, М. Рошка и Д. Сандулеску, Определение меланина в присутствии амелида, амелина и мочевины 680

Ф. Иоган и М. Захария, Тонкослойная хроматография. Характеристика и преимущества 682

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

И. Селмичиу, Е. Крянгэ, Н. Уртикару, Р. Кымпяну и Н. Мургу, Получение очищенного фенацетина с помощью ионообменных смол 688

М. Веза, П. Бухвальд и А. Кевенди, Новые вещества приготовленные из нитроэтилбензола, с предполагаемым инсекто-фунгицидным действием 688

К. Шёнбергер, В. Войнеску и А. Балог, О тозиловых эфирах гликолевого и молочного нитрилов 688

М. Стереску и К. Иоан, Амперометрическое определение серы в органических веществах 689

ОХРАНА ТРУДА 690

РАЗДЕЛ МОЛОДОГО ИНЖЕНЕРА

И. Ризеску, Дистилляция в тумане 693

ЭКОНОМИЧЕСКИЕ ИНФОРМАЦИИ 697

ДОКУМЕНТАЦИЯ 700

РЕЦЕНЗИИ 712

АЛФАВИТНЫЙ АВТОРСКИЙ И ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ ЗА 1963 ГОД

вает строгое соблюдение безводности конечного продукта, в то время как процесс *B*, в результате которого получается цитрат ПМТ допускает влажность конечного продукта около 1 %.

Полученые продукты соответствуют действующим фармакодинамическим испытаниям.

Rev. Chim. 14, 11—12, p. 650
Д.К. 615.779.933

Ф. Олару, А. Триандаф и М. Петреску, **Короткие вращательные печи и их применение в металлургии цветных металлов. I. Обработка сурьмовых настылей.**

В статье дается краткий исторический очерк развития и усовершенствования короткой вращательной печи. При этом указаны наиболее важные области ее применения, отмечены ее разнообразные возможности и целесообразность использования печи для обработки промежуточных продуктов металлургии цветных металлов (летучие пыли, матовые пыли, настыли и др.).

Далее приведены полученные авторами результаты при обработке в короткой вращательной печи сурьмовых настылей или свинцовых пылей на румынских свинцовых заводах.

Rev. Chim. 14, 11—12, p. 655
Д.К. 669.43: 669.753: 66.041.57

А. Москович и А. Корня: **Хлорирующий обжиг скисленных руд. Соображения относительно обмена хлора между хлористым кальцием и окислами ряда металлов.**

В работе рассматривается хлорирующий обжиг огарков флотированного колчедана при высоких температурах, содержащих цветные металлы, при котором в качестве хлорирующего агента используется добавляемый раствор хлористого кальция. Цветные металлы рекуперируются их переводом в летучую пыль в виде ценного концентрата (6 — 7% по отношению к шихте), причем получается агломерированный железный остаток (90—92% шихты).

Определяется оптимальное соотношение между процентом серы м процентом хлористого кальция в шихте, равное 1:4, чем подтверждается преобладание реакции между хлористым кальцием и сернистыми газами.

Rev. Chim. 14, 11—12, p. 661
Д.К. 661.242: 669.33: 669.5

А. Воль и О. Раду: **К вопросу расчёта ректификационных колонн. III. Обсуждение возможности замены кривой равновесия прямой, отнесенной к наиболее летучему компоненту.**

Обсуждаются условия, в которых отношение X_0/X_D (соответственно X_{B_0}/X_{BD}) можно считать независимым от состава дистиллята, поскольку это допускает применение метода Мак Кабе-Тиле для расчета периодической ректификации. Описывается метод определения интервала изменения X_D (соответственно X_{BD}) в течение периодической дистилляции, в котором это отношение можно считать постоянным (для данных R, n и α) с погрешностью не превышающей значение самой (экспериментальной) погрешности, влияющей на величину α. Дается способ расчета оптимального значения вышеуказанного соотношения. Полученные результаты сравниваются этим путем с результатами полученными при использовании одного из предыдущих методов [1, 2], основанного на отождествлении кривой равновесия с ее тангенсом вначале.

Rev. Chim. 14, 11—12, p. 669
Д.К. 66.048.37

Х. Саниелевич, Л. Флору и М. Чибу: **Возможности использования *o*-нитро-этил-бензона на производстве красителей.**

В статье указываются возможности использования *o*-нитроэтил-бензола, соответственно *o*-этиланилина на производстве красителей в следующих направлениях:

1) Нитрирование *o*-этиланилина и использование нитро-аминопроизводного в качестве основы для красителей применяемых для проявления.

2) Получение пигмента и красителей с применением *o*-этиланилина в качестве компонента диазотирования или присоединения.

Полученные результаты указывают на возможность разработки и других путей для применения *o*-нитро-этил-банзола в лакокрасочной промышленности.

Rev. Chim. **14**. 11—12, p. 673
Д.К. 547.551.54:668.811.2

А. Ханеш, М. Рошка и Д. Сандулеску: **Определение меланина в присутствии амелида, амелина и мочевины.**

Воспроизводимость результатов находится в пределах допускаемых погрешностей (0,2—0,4%), а точность проверенная на эталонном растворе меланина также дает удовлетворительные результаты (0,6—0,9%).

Продолжительность анализа — 45 минут, включая время необходимое для осаждения, титрования и расчета.

Rev. Chim. 14, 11—12, p. 680
Д.К. 547.491.8: 678.652

Ф. Иоган и М. Захария: **Тонкослойная хроматография. Характеристика и пренмущества.**

Современная тонкослойная хроматографическая техника является дополнением хроматографических способов анализа на колонке и на бумаге, сочетая преимущества обоих методов.

В настоящей работе после изложения рабочего метода и соображений относительно связи между химической структурой и хроматографическим поведением, то есть критериев выбора адсорбентов и носителей а также элюантов. описываются преимушества рассматриваемого метода. Наиболее сушественными среди них является высокоэффективное разделение, быстрота, доступность применения. Эти преимущества обеспечивают методу широкую область применения.

Rev. Chim. **14**, 11—12, p. 682
Д.К. 545.844

И. Ризеску: **Дистилляция в тумане.**

В статье ставится вопрос применения пульверизационных колонн, без тарелок и насадки, для ректификации. Вместе с тем анализируется вопрос ректификации бинарной смеси и приводятся необходимые для проектирования данные. Отмечаются преимущества и недостатки этих ректификационных колонн.

Rev. Chim. 14, 11—12, p. 693
Д.К. 66.048.37

C. D. Nenițescu, C. Huch, E. Danciu. E. Alexandrescu, N. Goldenberg and T. Boiangiu: **The AS polyethylene. Polyethylene obtained with an amyl-sodium and titane tetrachloride catalyst.**

After presenting the rumanian method for the polymerization of ethylene with an amyl-sodium and titane tetrachloride catalyst, one describes the properties of the new material insisting on its superior behaviour to high temperatures. This work has been accomplished by the Chemical Research Centre of the R.P.R. Academy as concerns the laboratory research in co-operation with the Chemical Research Institute of the Ministry of the oil and chemical industry where the building and operation of the pilot plant has been performed as well as the physical and mechanical determinations and processing of the material.

Rev. Chim. **14**, 11—12, p. 623
D.C. 678.742

I. Matei and A. Petruș: **Some results in obtaining polyurethane rubbers.**

A brief presentation of some of the researches carried out at the Chemical Institute „Petru Poni" for obtaining a polyurethane rubber based on 4,4'-dibenzyl-diisocyanate prepared from *p*-nitrotoluene is followed by the explanation of the polyaddition reaction mechanism. One studies the kinetics of the first stage of the process in the reactant melt and the variation of the molecular weight according to time and molar ratios. Some conclusions are drawn for the case of the manufacture in a pilot plant.

Rev. Chim. **14**, 11—12, p. 632
D.C 678.664

I. Pogany, A. Glatz and M. Banciu: **Apparatus for cetene production.**

The authors describe a high-capacity sturdy apparatus for cetene production in laboratory with special reference to acetone pyrolysis. This apparatus may also be used for other pyrogenations such as cetene from acetic acid, butadiene from cyclohexane etc. The apparatus described consists of an inoxidable steel reactor heated by means of a high tension electric current passing directly through the tube wall. Some information is given concerning the optimum working conditions for acetone pyrolysis.

Rev. Chim. **14**, 11—12, p. 639
D.C. 547.387

Fl. Butaciu: **The fractionation of polyvinyl alcohol.**

A direct method has been worked out for determining the distribution of the molecular weight, based on the extraction of a thin polyvinyl alcohol film.

The method is rapid, easy, reproductible and suitable for current serial determinations.

This method allowed to establish comparison criteria between some polyvinyl alcohol obtention and processing conditions on one hand and molecular weight distribution on the other.

Rev. Chim. **14**, 11—12, p. 643
D.C. 678.744

P. Buchwald and A. Kövendi: **A new laboratory method for preparing the pure 2-methyl-4-chloro-phenoxyacetic acid.**

The authors have started in their tests from acetylated orto-toluidine subjected to chlorination in acetic acid solution obtaining 2-methyl-4-chloro-acetanilide free of other isomers. By hydrolysis of the acetylamino group, the amino group changes into a phenolic group which is then coupled with the monochloracetic acid in the presence of sodium hydroxide. This method allowed to obtain pure 2-methyl-4-chloro-phenoxyacetic acid with melting point 119,5—120°C.

Rev. Chim. **14**, 11—12, p. 647
D.C. 547.562.4—292.547.472.2—562.1: 632.954

Al. Sauciuc, J. Sauciuc, R. Dănet and M. Rusan: **A contribution to the obtention of solvocillin (injectable pyrolidinomethyl tetracycline).**

Two technological processes have been established for the obtention of solvocillin (conditioned pyrolidinomethyl tetracycline for i.m. and i.v. administration).

The *A* process from which PMT results as a basis, requires severe anhydrous conditions from the finished product whereas the *B* process from which PMT

Contents

C. D. Nenițescu, C. Huch, E. Danciu, E. Alexandrescu, N. Goldenberg and T. Boiangiu, The AS polyethylene. Polyethylene obtained with an amyl-sodium and titane tetrachloride catalyst 623
I. Matei and A. Petruș, Some results in obtaining polyurethane rubbers 632
I. Pogany, A. Glatz and M. Banciu, Apparatus for cetene production 639
Fl. Butaciu, The fractionation of polyvinyl alcohol 643
P. Buchwald and A. Kövendi, A new laboratory method for preparing the pure 2-methyl-4-chloro-phenoxyacetic acid 647
Al. Sauciuc, J. Sauciuc, R. Dănet and M. Rusan, A contribution to the obtention of solvocillin (injectable pyrolidinomethyl tetracycline) 650
F. Olaru, A. Traiandaf and M. Petrescu, The short rotary furnaces and their utilisation in the metallurgy of non-ferrous metals. I. The working of antimonious crusts 655
A. Moscovici and A. Cornea, The chloridising roasting of oxidated ores. Some considerations concerning the chlorine exchange between calcium chloride and the oxides of several metals 661
A. Wohl and O. Radu, Contributions to the calculus of rectification columns. II. Discussion on the possibility of replacing the equilibrium curve with a straight line referred to the more volatile component 669
H. Sanielevici, L. Floru and M. Cibu, Some possibilities of utilising the *o*-nitroethyl-benzene in the field of dyestuffs 673
CHRONICLE 677
LABORATORY
A. Haneș, H. Roșca and D. Săndulescu, The determination of melamine in the presence of amelide, ameline and urea 680
Fr. Johan and M. Zaharia, Thin layer chromatography. Characteristics and advantages 682
BRIEF REPORTS
I. Selmiciu, E. Creangă, N. Uricaru, R. Cîmpeanu and N. Murgu, Obtaining pure phenacetine by means of ion exchanging resins 688
M. Veza, P. Buchwald and A. Kövendi, New substances prepared from nitroethylbenzene with supposed pesticidal action 688
Cl. Schönberger, V. Voinescu and A. Balogh, Concerning the tozylic esters of the glycolic and lactic nitryles 688
M. Sterescu and C. Ioan, The amperometric determination of sulphur in organic substances 689
LABOUR PROTECTION 690
THE YOUNG ENGINEER'S GUIDE
I. Rizescu, The mist distillation 693
ECONOMIC NEWS 697
DOCUMENTATION 700
REVIEWS 712
ALPHABETICAL AUTHOR AND SUBJECT INDEX FOR 1963

citrate results allows moistures of about 1% in the final product.

The products obtained meet the requirements of usual pharmacodynamic tests.

Rev. Chim. **14**, 11–12, p. 650
D.C. 615.779.933

F. Olaru, A. Triandaf and M. Petrescu: **The short rotary furnaces and their utilisation in the metallurgy of non-ferrous metals. I. The working of antimonious crusts.**

A brief account is given of the development and improvement of short rotary furnaces pointing out their most important uses and emphasizing their manifold potentialities and the opportunity of their use on working some intermediate products of the non-ferrous metallurgy (volatile dusts, mattes, crusts etc.)

The results obtained from the working in short rotary furnaces of antimonious crusts and lead containing dusts resulting from lead works are then pointed out.

Rev. Chim. **14**, 11–12, p. 655
D.C. 669.43: 669.753: 66.041.57

A. Moscovici and A. Cornea: **The chloridising roasting of oxidated ores. Some considerations concerning the chlorine exchange between calcium chloride and the oxides of several metals.**

The paper discusses the chloridising roasting at high temperatures of floted calcined pyrite with a non-ferrous metal content, where calcium chloride added as solution is being used as a chloridising agent. The non-ferrous metals are recovered in the volatile dusts in form of a valuable concentrate (6–7% of the charge); an aglomerated ferrous residue (90–92%) is thus obtained.

The optimum ratio between sulphur and calcium chloride percentage has been found to be 1:4, thus confirming the preponderance of the reaction between calcium chloride and sulphurous gases.

Rev. Chim. **14**, 11–12, p. 661
D.C. 661.242: 669.33: 669.5

A. Wohl and O. Radu: **Contributions to the calculus of rectification columns. III. Discussion on the possibility of replacing the equilibrium curve with a straight line referred to the more volatile component.**

One discusses the conditions under which the $X_0/X_D(X_{B_0}/X_{BD}$ respectively) ratio may be considered independent of the distillate composition, this allowing the use of the Mac Cabe–Thiele method for calculation the discontinuous rectification. A method is suggested for the determination of that variation interval of $X_D(X_{BD}$ respectively) during the periodical distillation in which this ratio may be considered constant (for given R, n and α) with an error not exceeding the (experimental) error itself which affects the value of α. The way of calculating the optimum value of the above-mentioned ratio is pointed out and the results obtained by this way are compared to those found by using a previous method [1, 2] based on the assimilation of the equilibrium curve with its tangent in the origin.

Rev. Chim. **14**, 11–12, p. 669
D.C. 66.048.37

H. Sanielevici, L. Floru and M. Cibu, **Some possibilities of utilising the *o*-nitro ethyl-benzene in the field of dyestuffs.**

Some possibilities are shown of utilising the *o*-nitro-ethyl-benzene and *o*-ethylaniline respectively, along the following directions:

1. Nitration of *o*-ethylaniline and use of nitroaminocompounds as a basis for development dyestuffs.

2. Obtention of pigments and dyestuffs by using *o*-ethylaniline as a diazotation or coupling component.

The results obtained point to the possibility of finding also some other ways of using *o*-nitro-ethyl-benzene in the dyestuff industry.

Rev. Chim. **14**, 11–12, p. 673
D. C. 547.551.54: 668.881.2

A. Haneş, H. Roşca and D. Săndulescu: **The determination of melamine in the presence of amelide, ameline and urea.**

The reproductibility of the results is found between the limits of admissible errors (0,2–0,4%) and the accuracy checked on a standard melamine solution is also convenient (0,6–0,9%).

The duration of the analysis is of about 45 min including the time required for precipitation, titration and calculus.

Rev. Chim. **14**, 11–12, p. 680
D.C. 547.491.8: 678.652

Fr. Johan and M. Zaharia: **Thin layer chromatography. Characteristics and advantages.**

The modern technique of the thin layer chromatography is a completion of column and paper chromatography techniques combining the advantages of both methods.

The description of the working technique is followed by some considerations on the connection between the chemical structure and the chromatographic behaviour, i.e. the selection criteria of adsorbents, carriers and eluents. One describes the advantages of this method of which the most important consist in their high separation efficiency, rapidity, accessibility and applicability. These advantages insure a wide use of this method.

Rev. Chim. **14**, 11–12, p. 682
D.C. 545.844

I. Rizescu: **The mist distillation.**

One discusses the problem of using pulverization columns without plates and filling for rectification purposes. After analysing the rectification of a binary mixture and giving the designing relations required, the author presents the advantages and drawbacks of these rectification columns.

Rev. Chim. **14**, 11–12, p. 693
D.C. 66.048.37

Sommaire

C. D. Neniţescu, C. Huch, E. Danciu, E. Alexandrescu, N. Goldenberg et T. Boiangiu, Le polyéthylène AS, polyéthylène obtenu à l'aide d'un catalyseur d'amyl-sodium et tétrachlorure de titanium 623

I. Matei et A. Petrus, Quelques résultats dans l'obtention des caoutchoucs de polyuréthannes 632

I. Pogany, A. Glatz et M. Banciu, Un appareillage pour la production du cétène 639

Fl. Butaciu, Fractionnement du polyvinylalcool 643

P. Buchwald et A. Kövendi, Nouvelle méthode de laboratoire pour la préparation de l'acide 2-méthyl-4-chloro-phénoxyacétique pur 647

Al. Sauciuc, J. Sauciuc, R. Dăneţ et M. Rusan, Contribution à l'obtention de la « solvociline » (pyrrolidinométhyl-tétracycline injectable) 650

F. Olaru, A. Triandaf et M. Petrescu, Les fours rotatifs courts et leurs utilisations dans la métallurgie des métaux non-ferreux. I. Traitement des croûtes antimonieuses 655

A. Moscovici et A. Cornea, Grillage chlorurant des minerais oxydés. Quelques considérations sur l'échange de chlore entre le chlorure de calcium et les oxydes de certains métaux 661

A. Wohl et O. Radu, Contribution au calcul des colonnes de rectification. III. Discussion sur la possibilité de remplacer la courbe d'équilibre par une droite rapportée au constituant plus volatil 669

H. Sanielevici, L. Floru et M. Cibu, Possibilités de valoriser l'o-nitroéthylbenzène dans le domaine des colorants 673

CHRONIQUE 677

LABORATOIRE

A. Haneş, H. Roşca et D. Săndulescu, Détermination de la mélamine en présence d'amélide, d'améline et d'urée 680

Fr. Johan et M. Zaharia, La chromatographie en couche mince. Ses caractéristiques et avantages 682

BRÈVES COMMUNICATIONS

I. Selmiciu, E. Creangă, N. Uricaru, R. Cîmpeanu et N. Murgu, Obtention de la phénacétine pure à l'aide des résines échangeuses d'ions 688

M. Veza, P. Buchwald et A. Kövendi, Nouvelles substances préparées à partir du nitroéthylbenzène, à activité insectofongicide présumée 688

Cl. Schönberger, V. Voinescu und A. Balogh, Les esters tosyliques des nitriles glycollique et lactique 688

M. Sterescu et C. Ioan, Dosage ampérométrique du soufre dans les substances organiques 689

PROTECTION DU TRAVAIL 690

GUIDE DU JEUNE INGÉNIEUR

I. Rizescu, Distillation « en brouillard » 693

INFORMATIONS ÉCONOMIQUES 697

DOCUMENTATION 700

BIBLIOGRAPHIE 712

INDEX ALPHABÉTIQUE DES AUTEURS ET DES PROBLÈMES POUR L'ANNÉE 1963

Inhalt

C. D. Neniţescu, C. Huch, E. Danciu, E. Alexandrescu, N. Goldenberg und T. Boiangiu, Polyäthylen AS. Polyäthylenherstellung mittels Amylnatrium-Katalisator und Titantetrachlorid 623

I. Matei und A. Petruş, Einige Ergebnisse bei der Herstellung von Polyurethankautschuken 632

I. Pogany, A. Glatz und M. Banciu, Ein Apparat für die Cetenherstellung 639

Fl. Butaciu, Die Fraktionierung von Polyvinylalkohol 643

P. Buchwald und A. Kövendi, Eine neue Labormethode zur Herstellung von reiner 2-Metyl-4-Chlorphenoxyessigsäure 647

Al. Sauciuc, J. Sauciuc, R. Dăneţ und M. Rusan, Beiträge zur Herstellung von Solvocilin (einspritzbares Pyrollydino-Methyl-Tetracyclin) 650

F. Olaru, A. Triandaf und M. Petrescu, Die kurzen Drehöfen und ihre Anwendung in der Nichteisen-Metallurgie. I. Die Verarbeitung der antimoniumhaltigen Krusten 655

A. Moscovici und A. Cornea, Die chlorierende Röstung von oxydierten Erzen. Einige Betrachtungen über den Chloraustausch zwischen Calciumchlorid und den Oxyden einiger Metalle 661

A. Wohl und O. Radu, Beiträge zur Berechnung der Rektifikationskolonnen. III. Diskussion der Ersatzmöglichkeit der Gleichgewichtskurve durch eine der flüchtigeren Komponente entsprechenden Geraden 669

H. Sanielevici, L. Floru und M. Cibu, Verwertungsmöglichkeiten von *o*-Nitroäthylbenzol für Farbstoffe 673

CHRONIK 677

LABORATORIUM

A. Haneş, H. Roşca und D. Săndulescu, Die Bestimmung von Melamin in Gegenwart von Amelid, Amelin und Harnstoff 680

Fr. Johan und M. Zaharia, Dünnschicht-Chromatographie. Charakteristiken und Vorteile 682

KURZREFERATE

I. Selmiciu, E. Creangă, N. Uricaru, R. Cîmpeanu und N. Murgu, Die Herstellung von reinem Phenacetin mit Hilfe von Ionenaustauscherharzen 688

M. Veza, P. Buchwald und A. Kövendi, Neue Präparate auf Basis von Nitroäthylbenzol mit wahrscheinlicher insektizider und fungizider Wirkung 688

Cl. Schönberger, V. Voinescu und A. Balogh, Über die Tozylester der Glykol- und Milchsäurenitryle 688

M. Sterescu und C. Ioan, Die amperometrische Bestimmung von Schwefel in organischen Substanzen 689

ARBEITSSCHUTZ 690

FÜR DEN JUNGINGENIEUR

I. Rizescu, Die Nebeldestillation 693

WIRTSCHAFTLICHE INFORMATIONEN 697

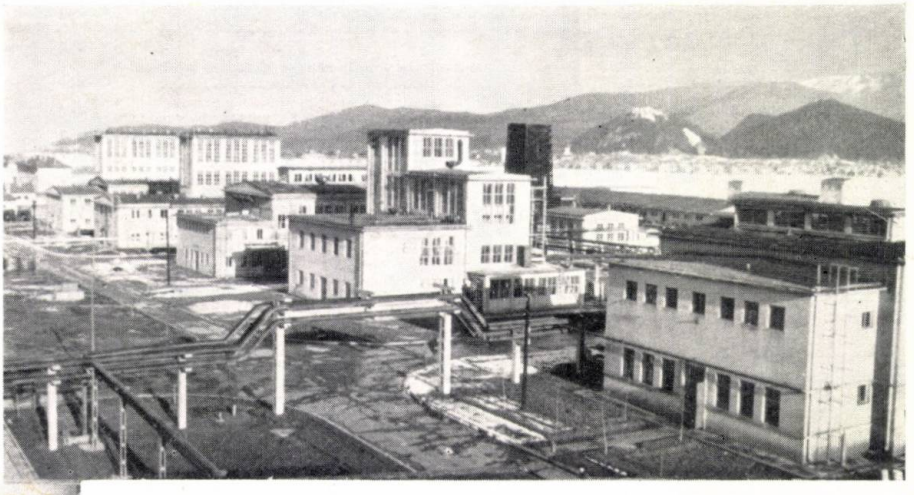
DOKUMENTIERUNG 700

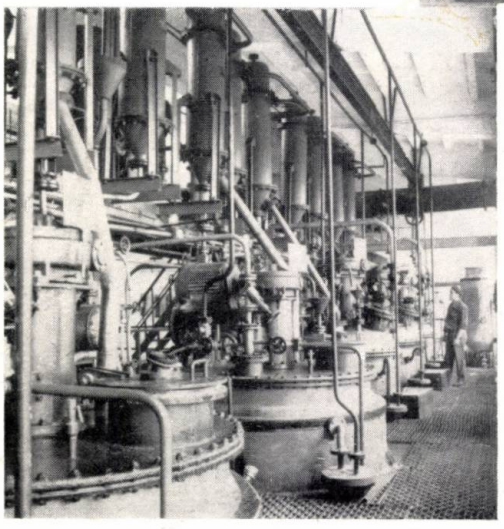
BUCHBESPRECHUNGEN 712

AUTOREN- UND SACHVERZEICHNIS FÜR DAS JAHR 1963

UZINELE CHIMICE RÎȘNOV

ARACET





UN LARG SORTIMENT
DE ACETAȚI DE POLIVINIL

ARACET E_{50} — pentru sectorul de lacuri și vopsele, apret textil, adezivi pentru construcția navelor, pentru zugrăveli de tip frescă, masă de șpaclu rigidă.

ARACET EP_{25} — pentru sectorul de lacuri și vopsele, adezivi pentru poligrafii, ambalaje de carton și hîrtie, adezivi în industria pielăriei.

ARACET EP_{50} — pentru masă de șpaclu elastică, adezivi pentru etichete în industria alimentară.

ARACET AP_{10} — pentru industria poligrafică și ambalaje din carton, hîrtie, lemn.

ARACET AP_{20} — pentru fabricarea țigaretelor cu filtru.

ARACET AP_{25} — pentru broșare în poligrafie.

ARACET EC — pentru sectorul de construcții, adezivi pentru covoare cu suport textil și parchet lamelar.

ARACET EL — pentru industria lemnului, furniruire.

ARACET EJ — pentru încleieri de lemn masiv și plăci aglomerate, furniruire.

ARACET LC — lac poligrafic pentru imprimate.

POLIETILENA AS

Polietilenă obținută cu un catalizator de amil-sodiu și tetraclorură de titan

C. D. Nenițescu, Cireșica Huch,
E. Danciu, E. Alexandrescu,
N. Goldenberg și T. Boiangiu

Apariția polietilenei în anul 1936 a constituit un eveniment deosebit în domeniul materialelor plastice. Curînd, polietilena a devenit materialul plastic cel mai răspîndit, atît datorită proprietăților sale superioare cît și prețului scăzut. În prezent, polietilena este materialul plastic cel mai ieftin și este probabil, ținînd seamă de abundența materiei prime, că ea va păstra această superioritate și în viitor.

Primul procedeu de fabricație al concernului I.C.I. din Anglia, care este și în prezent cel mai răspîndit, necesită condiții de presiune și temperatură extreme (1 000 atm și 200°C). De aceea s-au făcut încercări pentru descoperirea unor procedee care decurg în condiții mai blînde. Acestea au condus la procedeul catalitic de presiune medie (30 atm) al firmelor Phillips și Standard Oil, în anul 1954.

Mult interes a stîrnit apariția în anul 1955 a procedeului Ziegler de polimerizare a etilenei la presiune normală. Remarcabil la acest procedeu este în special catalizatorul, un amestec sau o combinație de trietil-aluminiu sau alți compuși alchilați ai aluminiului cu halogenuri de titan, vanadiu sau de alte metale tranziționale. Dificultățile întîmpinate la prepararea catalizatorului și marea sensibilitate a acestuia față de agenții atmosferici, puritatea avansată impusă etilenei și solventului și greutatea îndepărtării urmelor de catalizator din polimer, constituie dezavantaje ale procedeului Ziegler, care diminuează în parte avantajele realizate prin descreșterea presiunii. Pe de altă parte, polietilena Ziegler se deosebește de polietilena de presiune înaltă prin liniaritatea avansată a macromoleculelor, ceea ce determină o cristalinitate net superioară, prin punctul de topire mai ridicat și, în general, prin proprietăți fizico-mecanice mai bune.

Mecanismul reacției de polimerizare a olefinelor cu catalizatori Ziegler

Primele ipoteze privind mecanismul reacției de polimerizare a etilenei cu catalizatori de alchil-aluminiu porneau de la concepția unei « intercalări » a moleculei de etilenă între radicalul organic și atomul de aluminiu [1]:

$$R-Al<_{2}+CH_2=CH_2\rightarrow R-CH_2-CH_2-AlR_2+CH_2=CH_2\rightarrow$$
$$\rightarrow R-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-AlR_2+CH_2=CH_2 \text{ etc.}$$

Se admitea că lungirea catenei macromoleculare are loc printr-un mecanism anionic [2]:

$$X_nM^{+}R^{-}+CH_2=CH_2\rightarrow X_n\overset{+}{M}\overset{-}{C}H_2-CH_2-R+CH_2=CH_2\rightarrow$$
$$\rightarrow X_n\overset{+}{M}\overset{-}{C}H_2-CH_2-CH_2-CH_2-R \text{ etc.}$$

Interpretarea dată inițial de K. Ziegler mecanismului de reacție nu ține seamă de rolul jucat de halogenura de metal tranzițional, în special de tetraclorura de titan. Este însă evident că, în condițiile normale ale polimerizării după Ziegler titanul, zirconiul, vanadiul etc. au un rol esențial.

Prima explicație a rolului jucat de tetraclorura de titan în polimerizarea după Ziegler a fost propusă de Nenițescu, Huch și Huch [3] în anul 1956. După acești autori, are loc întîi o reacție între alchil-aluminiu și tetraclorura de titan, în care se formează un compus organo-titanic:

$$R-al + TiCl_4 \rightarrow R-TiCl_3 + alCl \qquad (I)$$

Compușii organo-titanici fiind nestabili (ca și compușii organici ai celorlalte metale tranziționale) se admitea că are loc o descompunere termică într-un radical liber și triclorură de titan:

$$R-TiCl_3 \rightarrow R^{\cdot} + TiCl_3 \qquad (II)$$

Reacții analoge cu (I) și (II) se petrec și în cazul cînd polimerizarea se efectuează cu triclorură de titan în loc de tetraclorură. În acest caz apare ca produs final, în reacția (II), diclorură de titan. Ambele aceste cloruri (sau mai exact compuși de titan în stare tri- și bivalentă) au fost decelate experimental în catalizatori de tip Ziegler. Conform reacției (II) se formează și un radical liber (R·), care s-a presupus că este inițiatorul de lanțuri în reacția de polimerizare.

În legătură cu mecanismul de reacție propus de Nenițescu, Huch și Huch, cu șapte ani în urmă, este interesantă concepția actuală despre această problemă. Majoritatea mecanismelor de reacție discutate în literatura de specialitate mai recentă admite ca valabilă reacția (I), adică formarea unui compus organo-titanic cu funcțiunea de catalizator de polimerizare (se neglijează de multe ori citarea autorilor inițiali, de exemplu [4, 5, 6]); se admite, de asemenea, formarea de complexi sau asociații prin legături deficiente în electroni, între compusul organo-titanic și compusul organo-aluminic (de exemplu [7, 8, 9, 10]). S-au descoperit și catalizatori solubili [11, 12, 13], pornind de la complexi ai ciclopentadienei de tip ferocen. De asemenea, s-au găsit catalizatori solubili pe bază de tetraalchil titanați [14] sau compuși de vanadiu [10, 15].

Existența compușilor organo-titanici de tipul $RTiCl_3$ a fost dovedită de Beermann și Bestian [16], care au preparat metil-triclor-titanul, CH_3TiCl_3. Bawn și Gladstone [17] au obținut un compus organo-titanic similar, $C_2H_5TiCl_3$.

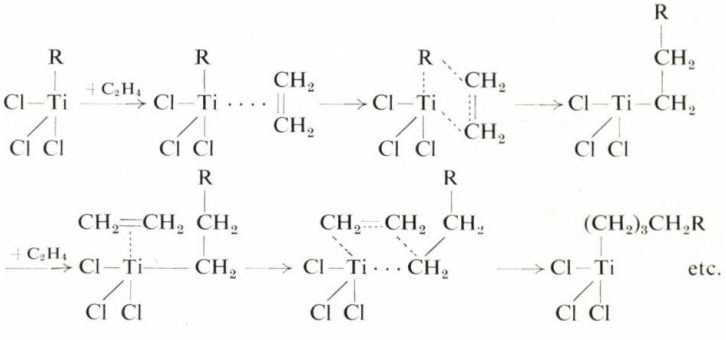
Metil-triclor-titanul este un catalizator slab de polimerizare pentru etilenă, ceea ce se explică prin faptul că legătura dintre titan și metil este mai stabilă decît legătura cu alți alchili. Datorită acestui fapt metil-triclor-titanul, deși nestabil, este totuși izolabil.

Din cele arătate mai sus se poate conchide că apariția de compuși organo-titanici în catalizatorii de polimerizare de tip Ziegler (reacția I) poate fi considerată în prezent, dacă nu riguros stabilită, în orice caz extrem de probabilă. Mai puțin sigure sînt cunoștințele noastre privind modul cum reacționează cu etilena compusul organo-titanic, liber sau complexat, cu compusul organo-aluminic. Unii autori admit un mecanism de polimerizare inițiat prin radicali alchil liberi, provenind din descompunerea termică a compusului organo-titanic (deci în principiu conform reacției II) [18]. Această concepție se bazează pe observarea unor reacții secundare de dimerizare (formare de *n*-butan) [5, 19], de disproporționare (formare de etan și polietilenă) în reacția dintre compusul organo-metalic și compusul de metal tranzițional [19, 20, 21]. Etanul și butanul nu pot proveni decît din radicalul etil ($CH_3—CH_2\cdot$) prin reacții de stabilizare binecunoscute ale acestui radical.

Lucrările citate pledează în favoarea apariției radicalilor liberi la formarea catalizatorului prin disocierea compusului organo-titanic. Trebuie semnalat faptul că s-a putut dovedi experimental prezența radicalilor liberi în condiții similare acelora în care are loc polimerizarea. Încercări efectuate în acest laborator de C. Huch și E. Danciu, cu scopul de a capta, cu piridină sau benzen, radicalul ce eventual ia naștere la descompunerea unui catalizator organo-sodic—tetraclorură de titan, au dus la izolarea de derivați polisubstituiți ai acestor compuși aromatici, de tipul celor obținuți în reacții cunoscute, cu radicali liberi. Cercetări ulterioare urmează să precizeze în ce măsură radicalii liberi captați cu piridină joacă un rol în reacția de inițiere a polimerizării etilenei.

Considerăm că, în stadiul actual al cunoștințelor noastre, ipoteza cea mai plauzibilă privind mecanismul reacției de polimerizare a etilenei prin compuși organo-titanici (proveniți din reacția I și complexați sau nu cu alchil-aluminiu, alchil-sodiu, alchil-litiu etc.) este următoarea: polimerizarea este inițiată de radicali alchil, dar aceștia nu există în stare liberă ca atare, ci se transferă de la titan la olefină, fie în cadrul unui complex la care participă și olefina, fie pe suprafața catalizatorului solid cu compoziție și structură nedefinite. Se admite legarea coordinativă temporară a olefinei printr-un orbital π cu un orbital *d* al titanului. În acest complex radicalul inițial R se transferă la olefină, dînd naștere unui nou compus organo-titanic, care poate reacționa cu o nouă moleculă de olefină. Acest mecanism care se aseamănă mult cu cel propus de R. Robinson [22] poate fi formulat astfel [23] (M = metal alcalin sau 1/3 Al):

$$RM + TiCl_4 \longrightarrow R-TiCl_3 + MCl$$



Intrarea radicalului inițial R în macromolecula polimerului a fost dovedită exact în diverse lucrări [2, 18, 24]. În mod similar reacționează și triclorura de titan, dar în acest caz legătura π dintre titan și olefină se formează mai ușor, ceea ce explică reactivitatea mai mare a catalizatorilor de triclorură de titan.

Procedeul de polimerizare a etilenei cu amil-sodiu

La procedeul de polimerizare a etilenei cu amil-sodiu—tetraclorură de titan s-a ajuns pe baza următorului raționament [3]: în mecanismul reprezentat prin ecuațiile (I) și (II) rolul compușilor organo-aluminici în reacția de polimerizare Ziegler nu este altul decît acela de a furniza grupe alchil pentru a da naștere compusului organo-titanic. Dacă acest mecanism corespunde realității, ar trebui ca alchil-aluminiul să poată fi înlocuit prin orice alt compus organo-metalic capabil să reacționeze cu halogenuri de titan, pentru a da un compus organo-titanic. Pentru verificarea acestei ipoteze au fost încercați trei compuși organo-metalici: dietil-zincul, fenil-sodiul și amil-sodiul. Toți trei s-au dovedit, în prezență de tetraclorură de titan, catalizatori activi pentru polimerizarea etilenei. Cel mai activ este însă amil-sodiul, care prezintă și alte avantaje. De aceea, s-a întreprins un studiu sistematic al polimerizării etilenei cu acest catalizator, studiu care a dus la construirea unei stații-pilot [25]. Chiar de la primele încercări s-a constatat că noul produs — polietilena AS — se deosebește în unele dintre proprietățile sale, în mod avantajos, de toate celelalte varietăți industriale de polietilenă.

Modul de lucru a fost descris într-o notă anterioară [26], așa că ne putem limita aici la cîteva observații. În primul rînd trebuie accentuat faptul că obținerea catalizatorului este mult mai simplă decît aceea a catalizatorului Ziegler, cu trietil-aluminiu. Componenta organo-sodică se prepară printr-o reacție simplă, binecunoscută, între clorura de izoamil și o suspensie de sodiu metalic. La rîndul ei, aceasta se obține pulverizînd sodiul topit, cu ajutorul unui agitator de turație mare, în mediul de reacție, care este o benzină grea, dezaromatizată și uscată.

Prepararea catalizatorului de amil-sodiu nu comportă număr mare de operații delicate și periculoase (filtrare, simetrizare, distilare etc.), cum este cazul la catalizatorul Ziegler. În consecință, catalizatorul cu amil-sodiu este mai ușor de obținut și este mai ieftin. În afară de aceasta, manipularea catalizatorului de amil-sodiu este mai simplă și mai puțin periculoasă. Activitatea catalizatorului de amil-sodiu este comparabilă în mod avantajos cu aceea a catalizatorului Ziegler. Absorbția etilenei are loc cu foarte mare viteză, mai ales la începutul reacției, timpul de reacție fiind astfel scurtat. Consumul specific de catalizator pe kilogramul de polietilenă produsă este mic.

În figura 1 este redată schema de fabricație a polietilenei AS. Schema reproduce instalația-pilot în funcțiune în prezent la Uzina ICECHIM de la Dudești. Se proiectează în prezent o instalație de proporții mai mari.

Principalele operații din instalația-pilot sînt:

1. Prepararea dispersiei de sodiu. Se introduce solvent purificat din vasul de măsură *1* în autoclava *2* purjată în prealabil cu gaz inert și se adaugă cantitatea de sodiu necesară. Se încălzește pînă la circa 120°C și se menține 30—60 min, se agită intens pînă la formarea unei dispersii fine, după care se răcește și se transvazează în vasul de preparare a amil-sodiului *5*.

2. Prepararea amil-sodiului. Peste dispersia de sodiu se introduce, sub agitare, cantitatea corespunzătoare de clorură de izoamil din vasul de măsură *3*. Reacția fiind puternic exotermă, mediul de reacție se răcește puternic, astfel încît temperatura să fie menținută între —10 și +20°C, în funcție de fracțiunea petrolieră întrebuințată.

3. Formarea complexului catalitic. Cînd reacția de formare a amil-sodiului s-a terminat (1—2 ore), se introduce sub agitare cantitatea corespunzătoare de tetraclorură de titan din vasul de măsură *4*, la raportul molar dorit. Complexul catalitic se formează imediat.

4. Polimerizarea. Reactorul de polimerizare *6*, după purjare cu gaz inert, este încărcat cu solvent purificat, astfel încît cantitatea potențială de polimer să nu dea naștere unei mase prea consistente. Solventul se saturează cu etilenă purificată, la o mică suprapresiune. Complexul catalitic se transvazează total sau în porțiuni în vasul de reacție. Reacția de polimerizare se inițiază spontan. Se debitează etilenă la presiunea stabilită (0—5 atm), operația continuîndu-se pînă ce viteza de absorbție a etilenei nu mai interesează practic. Temperatura în reactor se menține prin răcirea sau prin recircularea produsului de reacție la valoarea stabilită inițial.

5. Descompunerea. Produsul de reacție se golește în vasul de descompunere *7* peste care se toarnă alcool etilic sau izopropilic din vasul de măsură *8*, în vederea descompunerii catalizatorului.

6. Filtrarea. După descompunere, suspensia de polimer se descarcă pe filtrul de presiune *9*, unde turta de polimer este stoarsă cu presiune de gaz inert, iar filtratul este prins în rezervorul *10*. Pentru recuperarea solventului, se poate filtra direct produsul de reacție înainte de descompunere, filtratul rezultat fiind utilizat la o nouă polimerizare. În acest caz, descompunerea se face direct pe filtru, după stoarcerea turtei de solvent.

7. Antrenarea alcoolului și solventului din turta de polimer. Polimerul scos de pe filtru se introduce în vasul de antrenare *11*, unde, cu abur direct și prin agitare, amestecul de alcool și solvent rămas în turta de polimer este antrenat, condensat în răcitorul *12* și colectat în rezervorul *14*. În continuare, polimerul este spălat cu sau fără detergent pînă la eliminarea completă a sărurilor solubile în apă, după care se descarcă pe centrifuga *13*, unde este stors de apă.

8. Uscarea, omogenizarea și sitarea polimerului. Polimerul de pe centrifugă este scos și uscat în fluidizatorul *15*, unde, printr-un curent de aer cald, este scoasă toată apa din polimer. Omogenizarea se face în timpul fluidizării de către curentul de aer cald. Materialul omogenizat se cerne pe sita vibratoare *16*, de unde se ambalează ca atare sau este dus la o instalație de granulare sau prelucrare.

În instalația-pilot s-au studiat parametrii și condițiile de lucru pentru obținerea complexului catalitic, pentru fiecare fază în parte. La polimerizare s-a studiat influența temperaturii, presiunii și a variației raportului molar dintre amil-sodiu și tetraclorura de

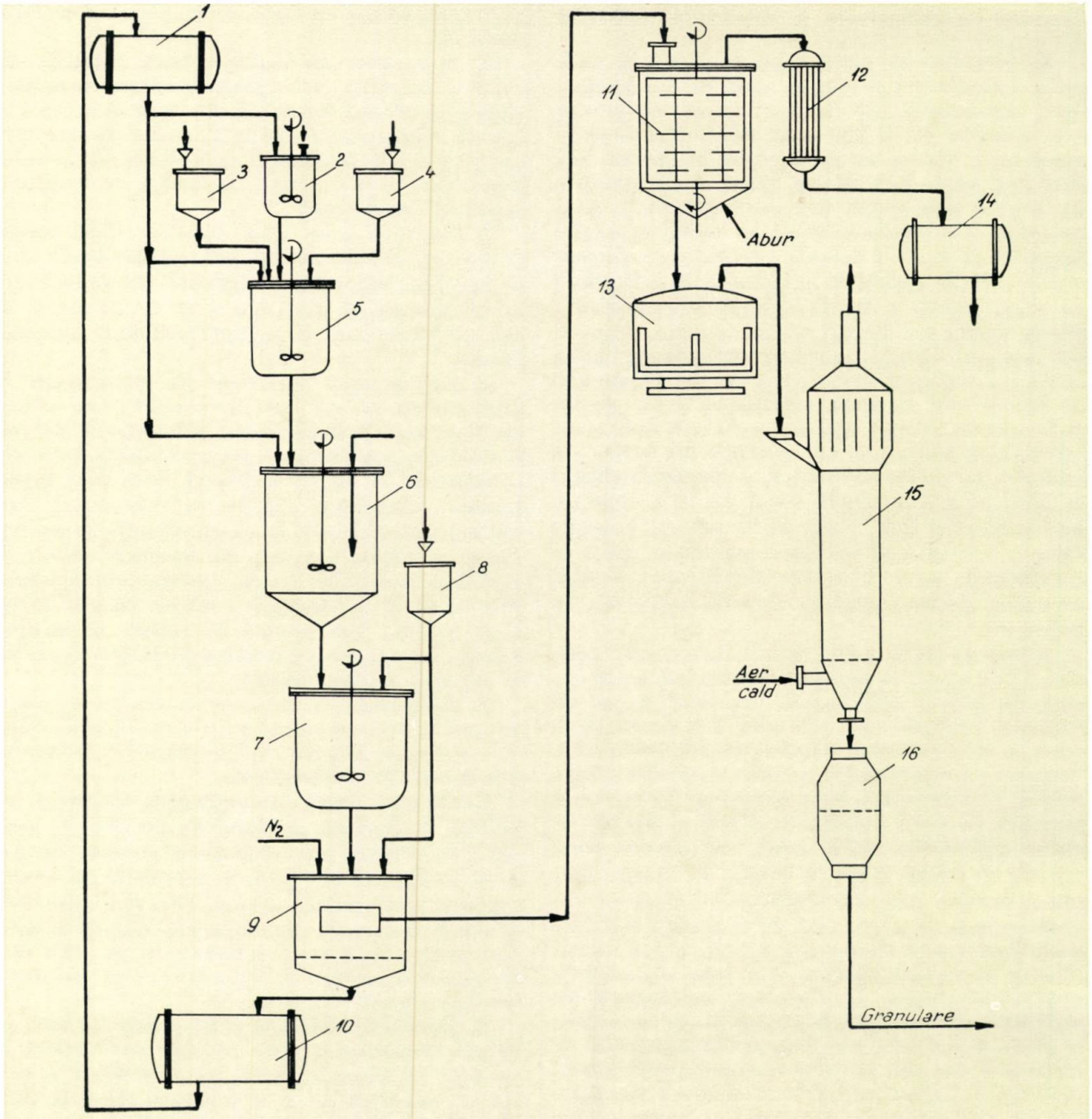


Fig. 1. Schema tehnologică a instalației-pilot pentru obținerea polietilenei AS.

titan. De asemenea, s-au condiționat materiile prime și auxiliare și s-a studiat influența impurităților din ele asupra randamentului și calității produsului finit.

Proprietățile polietilenei AS

După cum s-a mai arătat, polietilena AS se deosebește prin proprietățile sale fizice și fizico-mecanice, înmod caracteristic de polietilenele obținute prin celelalte procedee industriale cunoscute.

1. Temperatura de topire. Sub microscopul cu placă încălzitoare, polietilena AS prezintă o temperatură de topire de 196—208°C. În prezență de antioxidanți (de exemplu de fenil-β-naftil-amină) sau într-o atmosferă de gaz inert, punctul de topire este și mai ridicat, atingînd circa 300°C. Astfel, apare că punctul de topire în aer, în absența antioxidanților, este acela al unui material care a suferit o degradare oxidativă. Un material topit în prealabil la 200°C, prin repetarea măsurării punctului de topire dă valori apropiate de cele ale polietilenelor liniare (129—130°C). Asupra cauzelor acestui fenomen se va reveni în continuare. La piese obținute prin sinterizare cu adaosuri de antioxidanți, cum sînt picărele menționate în continuare, s-au găsit, după utilizare îndelungată în războaiele de țesut, puncte de topire de ordinul a 230°C.

2. *Solubilitatea.* Polietilena AS este practic insolubilă în dizolvanții specifici ai acestor polimeri, cum sînt toluenul, xilenul, tetralina etc., pînă la 100°C. La temperaturi mai ridicate, de exemplu, la 135°C, în condiții în care celelalte varietăți de polietilenă se dizolvă ușor, polietilena AS nu se dizolvă decît după un timp mai îndelungat (între 1 și 3 ore), dînd soluții care la răcire coagulează sub formă de geluri. Prin aceasta, soluțiile de polietilenă AS se deosebesc de soluțiile celorlalte polietilene, care la răcire depun polimeri în stare pulverulentă.

3. *Greutatea moleculară.* Materialul obținut în condițiile normale de lucru are o greutate moleculară foarte mare. Metoda viscozimetrică după T u n g [27] indică greutăți moleculare de ordinul a un milion. În privința acestor determinări se fac următoarele observații: așa cum s-a arătat, dizolvarea în tetralină la 135°C nu se produce decît după o încălzire îndelungată. Se consideră că procesul este însoțit de o degradare parțială a macromoleculelor, astfel că greutatea moleculară a polietilenei AS originale este cu mult mai mare.

Este posibil să se obțină polietilena AS cu greutăți moleculare mai mici, pînă la 200 000 sau mai scăzute, prin varierea raportului celor două componente ale catalizatorului sau prin introducerea de hidrogen în gazul supus polimerizării. De asemenea, se poate micșora gradul de polimerizare a polietilenei AS prin degradare oxidativă în etuvă sau prin prelucrare pe valț, în condiții binecunoscute în tehnica de prelucrare.

4. *Densitatea.* Polietilena AS prezintă densități variind între 0,950 și 0,965. Densitatea a fost determinată prin metoda picnometrică sau prin metoda flotării în lichide izodense (amestecuri alcool—apă). Densitatea polietilenei AS este deci similară cu a polietilenei de presiune medie (Marlex: 0,955—0,965), întrecînd pe a polietilenei de presiune înaltă (I.C.I.: 0,915—0,925, I.C.I. (H.D.): 0,930—0,940) și chiar pe a polietilenei Ziegler (0,945—0,955), fiind depășită numai de densitatea polietilenei obținute prin descompunerea termică a diazo-metanului (0,975—0,985) [28].

5. *Gradul de cristalinitate.* Gradul de cristalinitate al polietilenei AS, determinat din spectrele de raze X*, este de ordinul 50%, mai coborît deci decît acela al altor tipuri de polietilene, și anume: Marlex, circa 90%; Hostalen, 75%; I.C.I., 60% [28]. Pentru evaluarea fracțiunii cristaline s-a utilizat metoda indicată de H e r m a n s și W e i d i n g e r [29].

O densitate mare și un grad de cristalinitate scăzut, se întîlnesc numai la polietilenele reticulate prin iradiere [30]. De aceea se admite că polietilena AS posedă o structură parțial reticulată, explicîndu-se prin aceasta multe dintre proprietățile fizico-mecanice ale acestui material, în special stabilitatea dimensională deosebit de bună la temperaturi ridicate. Prin această structură se explică, de asemenea, anomaliile observate la proprietățile fizice descrise anterior. S-a constatat că structura reticulată nu este decît parțial distrusă la prelucrarea normală prin presare sau extrudere la temperatură ridicată.

6. *Spectrul de absorbție în infraroșu.* Spre deosebire de spectrele celorlalte tipuri de polietilene, polietilena AS nu prezintă benzi de legături nesaturate. Lipsa acestora explică rezistența excepțională a polietilenei AS, chiar neprotejată cu antioxidanți, față de acțiunea de degradare a oxigenului atmosferic la rece sau la încălzire. În această privință, polietilena AS se deosebește în mod caracteristic de polipropilenă, care, după cum se știe, este deosebit de sensibilă față de oxidare.

Polietilena AS apare astfel ca un produs tehnic nou cu proprietăți caracteristice, în unele cazuri superioare celorlalte tipuri de polietilenă. Prin aceasta se deschid pentru polietilena AS noi și importante domenii de utilizare.

Caracteristicile fizico-mecanice, prelucrarea și utilizarea polietilenei AS

Caracteristicile polimerului

Structura parțial reticulată și greutatea moleculară înaltă îi conferă polietilenei AS proprietăți mecanice deosebite de ale tipurilor uzuale de polietilenă.

Caracteristicile mecanice ale polietilenei AS determinate pe plăci presate din polimerul praf sînt arătate în tabela 1.

De remarcat este că polietilena AS are o rezistență la șoc foarte ridicată, fapt care a dus la

Tabela 1

PROPRIETĂȚILE MECANICE ALE POLIETILENEI AS

Caracteristici	Metoda	U/M	Valoarea
Limita superioară de curgere la tracțiune maximă	Epruvete ISO $h = 1$ mm vit. = 100 mm/min	kgf/cm²	210
Limita inferioară de curgere la tracțiune	Epruvete ISO $h = 1$ mm vit. = 100 mm/min	kgf/cm²	200
Rezistența la tracțiune la rupere	Epruvete ISO $h = 1$ mm vit. = 100 mm/min	kgf/cm²	232
Alungirea la rupere	Epruvete ISO $h = 1$ mm vit. = 100 mm/min	%	570
Rezistența la încovoiere dinamică pe epruvete crestate	STAS 5801-1958	kgf/cm²	F.R.
Rezistența la încovoiere dinamică pe epruvete necrestate	STAS 5801-1958	kgf/cm²	F.R.
Duritate cu bilă 10″/60″	STAS 5871-1958	—	665
			435
Rezistența-limită la încovoiere	STAS 5874-1958	kgf/cm²	132
Modulul de elasticitate la încovoiere	STAS 5874-1958	kgf/cm²	4 680

* Determinările au fost efectuate de E. S e g a l și I. G ă i n a r u, de la Catedra de chimie fizică a Universității din București.

utilizarea ei pentru diferite piese supuse la lovituri repetate.

Colectivul Centrului de Cercetări Chimice al Academiei RPR, condus de D. Isăcescu, a confecționat prin presare și sinterizare o serie de piese

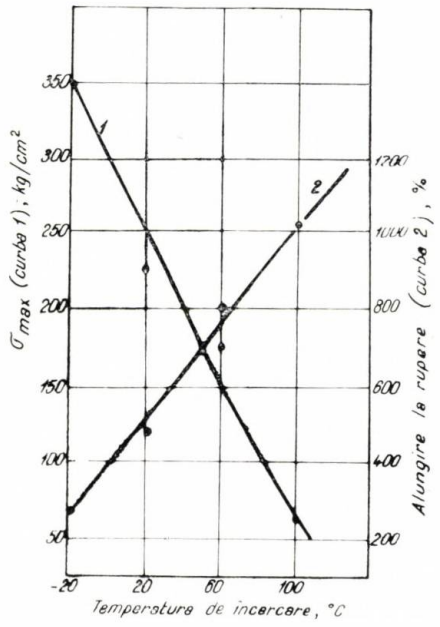


Fig. 2. Variația limitei superioare de curgere și a alungirii la rupere, cu temperatura, la polietilena AS.

(picăre, amortizoare etc.) pentru industria textilă, supuse la solicitări mecanice foarte mari, la temperaturi ridicate. Aceste piese au prezentat rezistență în timp de aproximativ 10 ori mai mare decît piesele originale și o comportare superioară față de alte materiale plastice utilizate.

La variații de temperatură, polietilena AS își modifică proprietățile într-o măsură mai mică decît celelalte poliolefine. Astfel, la 100°C alungirea la rupere este foarte ridicată (similară polipropilenei), ceea ce arată că la această temperatură deformarea plastică se menține și este preponderentă față de curgerea vîscoasă (fig. 2). Din aceeași figură se constată că la —20°C polietilena AS păstrează încă o alungire de circa 70%, fapt care asigură posibilitatea de folosire la temperaturi scăzute.

Stabilitatea dimensională la temperaturi ridicate este ilustrată și de experiența prezentată în figura 3, în care se arată deformarea sub greutate proprie a unor epruvete din polietilenă AS, Phillips, Ziegler

Tabela 2

PROPRIETĂȚILE ELECTRICE ALE POLIETILENEI AS

Proprietățile		Valorile
Constanta dielectrică	(la 50 Hz)	2,2
Factorul putere (tang. δ)	la 50 Hz	3.10^{-3}
	1 MHz	$2,2.10^{-3}$
	10 MHz	$2,2.10^{-3}$
	16 MHz	$2,2.10^{-3}$

și polipropilenă, încălzite timp diferit la temperaturi de 120, 150 și 165°C. Liniile orizontale din figură reprezintă, în mod convențional, bara pe care a fost suspendată epruveta în etuvă. Se poate vedea că la temperatura de 120°C polietilena Ziegler este complet deformată și prezintă chiar un început de topire, pe cînd polietilena AS este practic nealterată ca și polietilena Phillips și polipropilena. La 150°C polietilena Ziegler este complet topită, polietilena Phillips total deformată și polietilena AS numai parțial deformată. La temperatura de 165°C polipropilena începe să se topească, pe cînd polietilena AS suferă numai o puternică deformare.

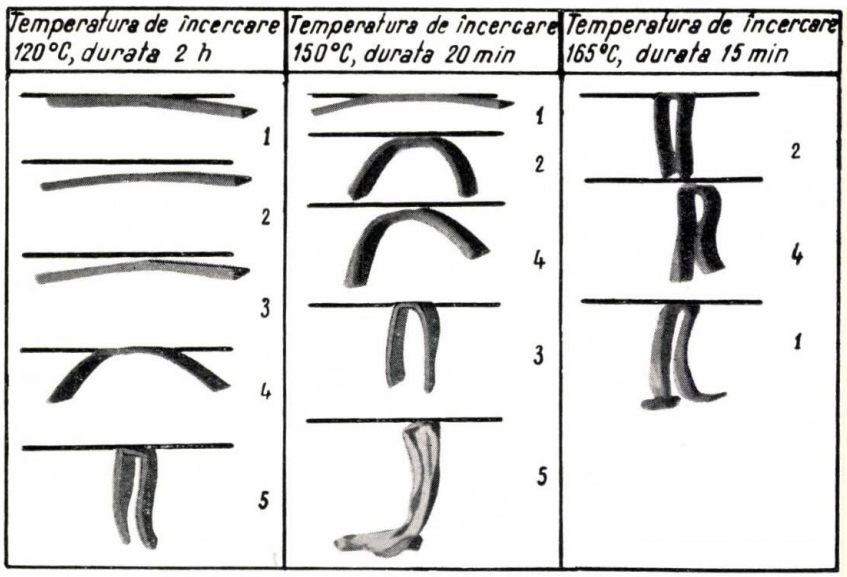


Fig. 3. Stabilitatea dimensională comparativă a polietilenei AS la diferite temperaturi:

1 — polipropilenă; *2* — polietilenă AS nelubrifiată; *3* — polietilenă tip Phillips; *4* — polietilenă AS lubrifiată; *5* — polietilenă tip Ziegler.

Polietilena AS prezintă caracteristici electrice bune (tabela 2), fapt care justifică folosirea ei în domeniul izolațiilor, în special la frecvențe înalte.

Prelucrarea polietilenei AS

Materialul original rezultat din sinteză se poate prelucra numai prin presare *, realizîndu-se astfel plăci și blocuri destinate confecției prin așchiere a unor piese de uz industrial.

Procedeul prin presare, deși prezintă o productivitate redusă, permite păstrarea calităților materialului inițial (structură, greutate moleculară, punct de topire etc.) în special cînd se aplică sinterizarea prin presare. Polimerul praf poate fi folosit pentru protecția metalelor prin sinterizare în pat fluidizat.

La prelucrarea prin aceste procedee, polimerul nu necesită o stabilizare cu antioxidanți, deoarece posedă o stabilitate proprie excepțională. Astfel, supusă vălțuirii la 200°C, polietilena AS se degradează (devine fluidă la temperatura respectivă și casantă la temperatura camerei) după 30 min, în timp ce la aceeași temperatură, polietilena de presiune medie rezistă numai 12 min, iar polipropilena numai 3 min.

Pentru mărirea capacității de curgere a polietilenei AS s-au încercat diferite procedee, dintre care cele mai bune rezultate s-au obținut prin lubrifierea cu săpunuri de zinc. Lubrifierea se realizează prin vălțuirea amestecului polimer — săpun de zinc la temperaturi ridicate (200—220°C). În aceeași operație pot fi înglobați coloranți sau negru de fum. După lubrifiere, materialul poate fi presat în plăci pentru confecții sau pentru formarea în vid, sau poate fi granulat.

Granularea se poate face cu o mașină de extrudere obișnuită, la 190—230°C, sau direct după vălțuire, cu un granulator cu cuțite.

Caracteristicile produsului obținut prin acest procedeu sînt arătate comparativ cu ale altor poliolefine în tabela 3. Din datele prezentate rezultă că procedeul îmbunătățește unele caracteristici fizico-mecanice ale polimerului. În comparație cu ceilalți polimeri prezentați în tabelă, polietilena AS se distinge prin proprietăți mecanice superioare și în special prin rezistența sa la șoc.

Granulele de polietilenă obținute după lubrifiere pot fi prelucrate fără dificultăți prin procedee uzuale pentru diverse utilizări (fig. 4).

Formarea prin injecție se poate realiza cu mașini cu piston sau cu cilindru preplastificator, acestea din urmă fiind de preferat.

Pentru ilustrare se indică condițiile de obținere a unei căști de protecție pentru mineri, obiect care necesită o bună capacitate de curgere a materialului:

— temperatura cilindrului preplastificator: 280—270°C;
— temperatura matriței: 60°C;
— presiunea de injecție: 800 kgf/cm².

* Încercări efectuate după predarea la tipar a acestui articol au arătat că acest material poate fi prelucrat prin extrudere și injecție.

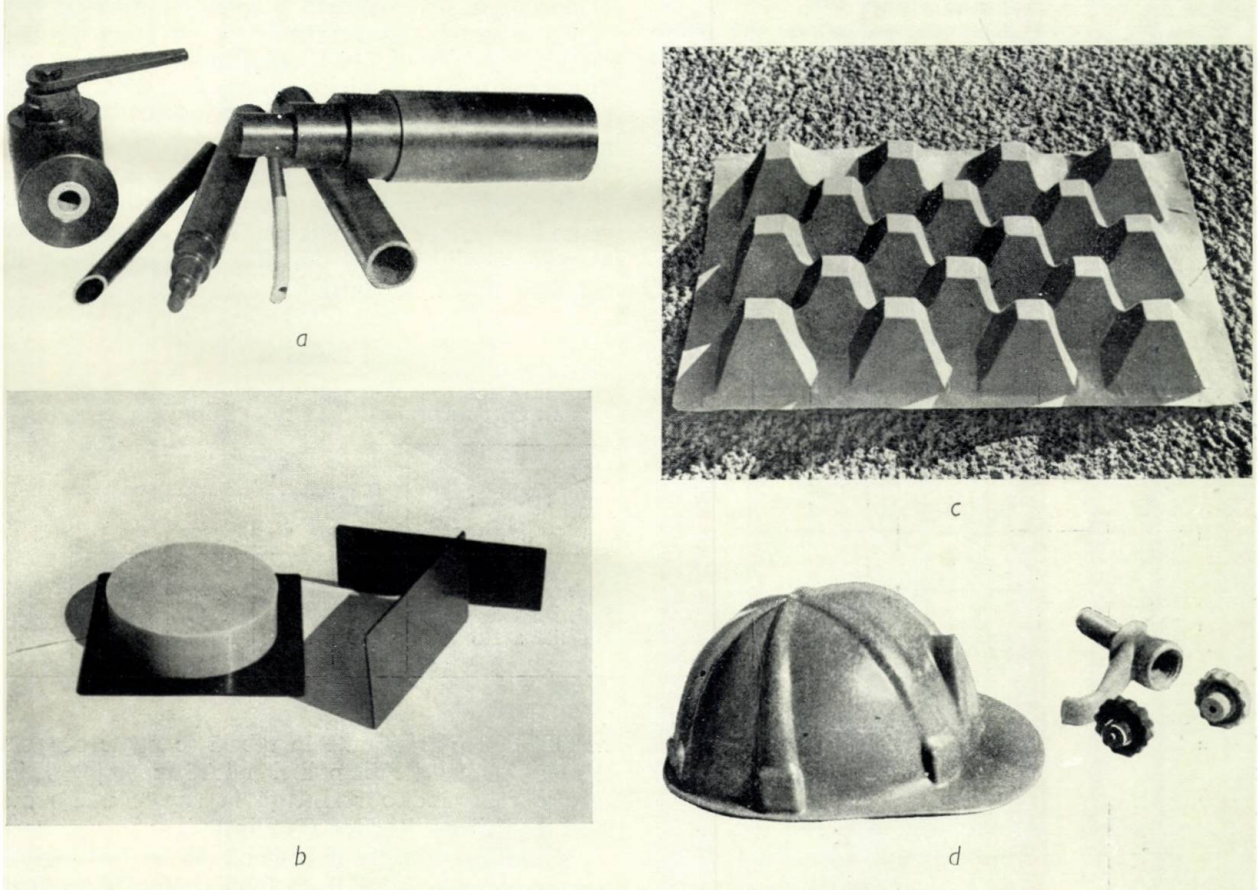


Fig. 4. Obiecte obținute din polietilena AS:
a — tuburi și bare obținute prin extrudere; cana confecționată din bară; *b* — plăci și blocuri obținute prin presarea prafului de polietilenă AS; *c* — placă formată la vacuum; *d* — obiecte injectate.

Tabela 3

COMPARAȚIA PROPRIETĂȚILOR MECANICE ALE POLIETILENEI AS LUBRIFIATĂ, CU PROPRIETĂȚILE ALTOR POLIOLEFINE

Caracteristici	Temperatura încerc., °C	U/M	Polietilenă AS	Hostalen GUR	Hostalen GD	Polietilenă Grex	Moplen AD
Limita superioară de curgere	20	kgf/cm²	358	352	—	367	227
Rezistența la tracțiune, la rupere	20	kgf/cm²	293	—	498	244	380
Alungirea la rupere	20	%	49	46	—	54	968
Rezistența la încovoiere dinamică, epruvete necrestate mici	20	kgf/cm²	F.R.	F.R.	F.R.	F.R.	F.R.
	0	kgf/cm²	F.R.	F.R.	—	F.R.	81
	−10	kgf/cm²	F.R.	F.R.	—	F.R.	—
	−20	kgf/cm²	F.R.	F.R.	—	F.R.	—
Rezistența la încovoiere dinamică, epruvete crestate mici	20	kgf/cm²	33,0	9,7	8,7	18,5	19
	0	kgf/cm²	27,1	5,6	—	12,2	4,3
	−10	kgf/cm²	25,2	4,0	—	11,5	—
	−20	kgf/cm²	22,1	3,4	—	11,0	—
Rezistența la încovoiere statică	20	kgf/cm²	317	360	270	290	409
Modulul de elasticitate la încovoiere	20	kgf/cm²	11 200	4 150	9 550	10 180	13 700
Temperatura de formare Vicat	—	°C	96	80	83	100	125
Duritatea cu bilă 10″/60″	20	—	650	740	422	560	760
			570	625	397	480	710
Indicele de fluiditate cu 5,16 kgf	240	g/10′	0,7	2,5	1,3	0,27	0,7

Granulele de polietilenă se pot prelucra prin extrudere pe mașini cu un singur șnec de tip « pentru polietilenă » cu raport L/D = 20. Pentru mărirea compresiei este indicat a se monta site.

Tuburile confecționate din polietilena AS corespund condițiilor de calitate prevăzute de D.I.N. 8075, pentru polietilenă rigidă (fig. 5) (σ max. admisibil, min. 50 kgf/cm²). Această valoare este superioară celei prevăzute în norma americană C. S. 197—60 [31] unde se prevede σ max. 42 kgf/cm².

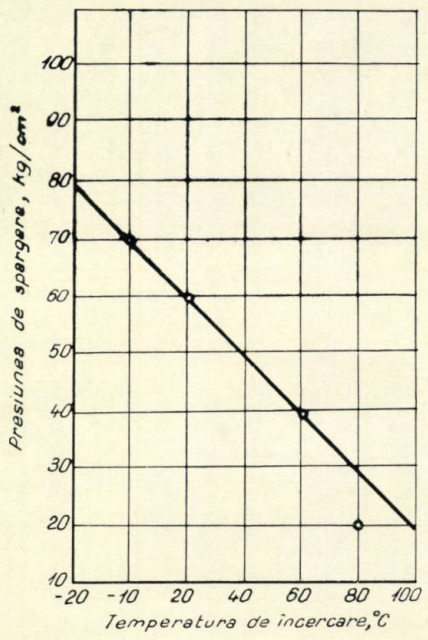


Fig. 5. Variația presiunii de spargere cu temperatura, la tuburi din polietilenă AS.

Din polietilena AS se pot obține monofilamente cu caracteristici satisfăcătoare, din care se pot confecționa sfori, funii, parîme etc.

Instalația de extrudere a monofilamentelor este de tip obișnuit. Temperaturile de extrudere au fost variate între 180 și 240°C, fiind mai mari la filieră. Temperatura băii de răcire este de circa 40°C; temperatura băii de etirare este de 95—99°C. Monofilamentele au fost extruse la o viteză de etirare de 35 mm/min și la un raport de etirare de 8: 1.

În tabela 4 se dau caracteristicile principale ale monofilamentelor din polietilena AS comparativ cu monofilamente extruse din Rigidex (polietilenă de presiune medie Phillips).

Tabela 4

PROPRIETĂȚILE MONOFILAMENTELOR DIN POLIETILENĂ AS ÎN COMPARAȚIE CU CELE DIN RIGIDEX (PHILLIPS)

Materialul	Ø, mm	Rezistența la rupere		Alungirea, %	Titrul. den.
		kg	g/den.		
Rigidex	0,32	1 810	2,23	48,6	810
Polietilena AS	0,30	2 184	3,40	23,1	630
Polietilena AS	0,40	4 820	4,20	22,0	1 154

Din datele prezentate în tabelă se poate observa că monofilamentele din polietilenă AS au caracteristici superioare, avînd o rezistență la rupere mai mare decît polietilena Rigidex (Phillips).

Monofilamente din polietilenă AS au fost experimentate de către I.C.P.P. ca funii și sfori în sectorul piscicol (fig. 6). După experimentare s-a apreciat că monofilamentele din polietilenă AS sînt deosebit de

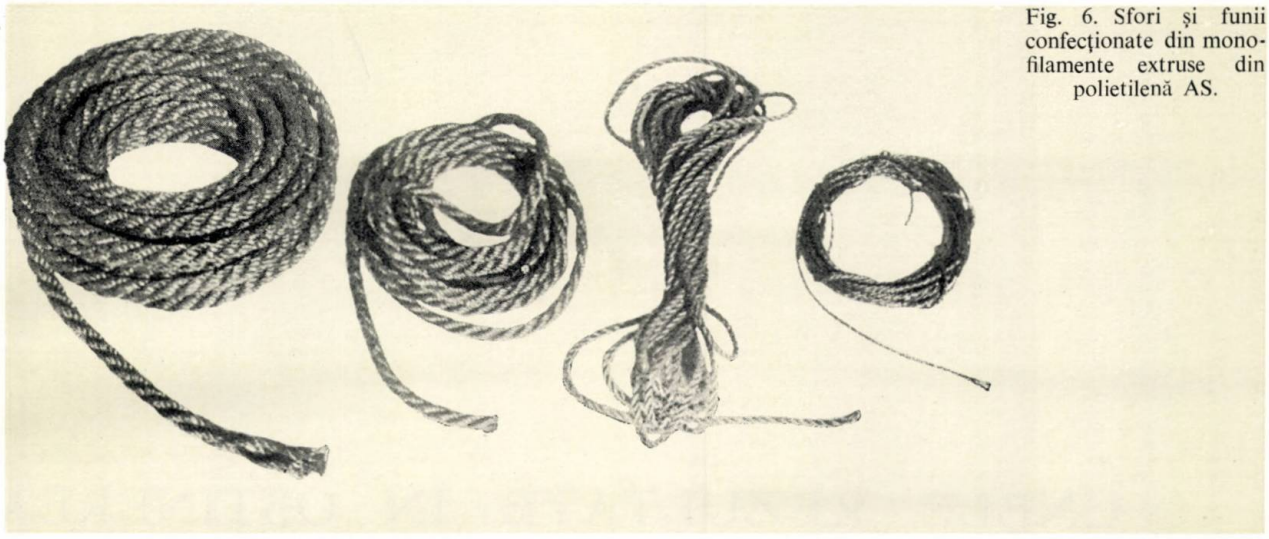


Fig. 6. Sfori și funii confecționate din monofilamente extruse din polietilenă AS.

interesante pentru sectorul piscicol și pentru navigație, cu caracteristici mult superioare sforilor de manila și sisal.

Pe baza rezultatelor de pînă acum se poate aprecia că noul tip de polietilenă își va găsi multiple utilizări în care să se pună în valoare caracteristicile sale specifice.

Bibliografie

1. Ziegler, K., Holzkamp, E. și Breil, H. În: Angew. Chem. **67**, 1955, p. 54.
2. Natta, G., Pino, P., Mantica, E., Danusso, F., Mazzanti, G. și Peraldo, M. În: Chim. et Ind. **38**, 1956, p. 124.
3. Neniţescu, C. D., Huch, C. și Huch, A. În: Angew. Chem. **68**, 1956, p. 438; Rev. Chim. **10**, nr. 3, mart. 1956, p. 573.
4. Curphey, E. În: Brit. Plastics, 1957, p. 486.
5. Kern, R. J. și Hurst, H. G. În: Polymer Sci. **44**, 1960, p. 272.
6. Badin, E. J. În: J. Phys. Chem. **63**, 1959, p. 1 791.
7. Natta, G., Pino, P., Mazzanti, G. și Gianini, U. În: J. Am. Chem. Soc. **79**, 1957, p. 2 975; Natta, G., Corrandini, P., Bassi, I. W. Ibid. **80**, 1958, p. 755; Natta, G. și Mazzanti, G. În: Tetrahedron **8**, 1960, p. 86.
8. Patat, F. și Sinn, H. În: Angew. Chem. **70**, 1958, p. 496.
9. Overberger, C. G. și Ang, F. În: J. Am. Chem. Soc. **82**, 1960, p. 929.
10. Carrick, W. L. În: J. Am. Chem. Soc. **80**, 1958, p. 6 455; Carrick, W. L., Karol, F. J., Karapinka, G. L. și Smith, J. J. Ibid. **82**, 1960, p. 1 502; Karol, F. J. și Carrick, W. L. Ibid., **83**, 1961, p. 2 654.
11. Breslow, D. S. și Newburg, N. R. În: J. Am. Chem. Soc. **79**, 1957, p. 5 072; ibid. **81**, 1959, p. 81; Long, W. P. și Breslow, D. S. Ibid. **82**, 1960, p. 1 953.
12. Long, W. P. În: J. Am. Chem. Soc. **81**, 1959, p. 5 312.
13. Chien, J. C. W. În: J. Am. Chem. Soc. **81**, 1959, p. 86.
14. Bawn, C. E. H. și Symcox, R. În: J. Polymer Sci, **34**, 1959, p. 139.
15. Carrick, W. L., Kluiber, R. W., Bonner, E. F., Hartman, L. H., Rugg, F. M. și Smith, J. J. În: J. Am. Chem. Soc. **82**, 1960, p. 3 883; Carrick W. L., Chasar, A. G. și Smith, J. J. Ibid., **82**, 1960, p. 5 319.
16. Beermann, C. și Bestian, H. În: Angew. Chem. **71**, 1959, p. 618.
17. Bawn, C. E. H. și Gladstone, J. În: Proc. Chem. Soc., 1959, p. 227.
18. Badin, E. J. În: J. Am. Chem. Soc. **80**, 1958, p. 6 545; ibid. **80**, 1958, p. 6 549.
19. Van Helden, R., Bickel, A. F. și Kooyman, E. C. În: Tetra. Letters **12**, 1959, p. 24.
20. Friedländer, H. și Oita, K. În: Ind. Eng. Chem. **49**, 1957, p. 1 885.
21. Cooper, M. L. și Rose, J. B. În: J. Chem. Soc. 1959, p. 795.
22. Robinson, R. În: Chem. and Ind. 1960, p. 66.
23. Cossee, P. Tetra. Letters, **12**, 1960, p. 17.
24. Natta, G., Pasquon, I., Giachetti, E., Pajaro, G. În: Chim. Ind. **40**, 1958, p. 267; Makrom. Chem. **23**, 1957, p. 258.
25. Procedeul este protejat de brevetul R.P.R. nr. 41043—1956 și de mai multe brevete străine.
26. Neniţescu, C. D., Huch, C., Dumitrescu, N. și Gavăţ, M. În: Rev. Chim. **8**, nr. 6, iun. 1957, p. 395.
27. Tung, L. În: J. Polymer Sci. **24**, 1957, p. 353.
28. Borrows, E. și Lelyveld, E. În: Brit. Plastics, 1957, p. 137.
29. Hermans, P. H. și Weidinger, A. În: Makrom. Chem. **44**, 1961, p. 24.
30. Renfrew, A. și Morgan, Ph. Polythene, Interscience Publishers Inc., N. Y., Ed. II, 1960, p. 320.
31. Bivort, P., Laffineur, R. În: Rev. Belg. Mat. Plast. **3**, 1962, p. 229.

UNELE REZULTATE ÎN OBȚINEREA CAUCIUCURILOR POLIURETANICE

I. Matei și Alla Petruș

În ultimii ani, poliuretanii, ca produși chimici macromoleculari, au atras atenția în mod deosebit prin proprietățile lor deosebite: mecanice, chimice, electro-, fono- și termoizolatoare, precum și prin posibilitățile de utilizare extrem de numeroase și variate.

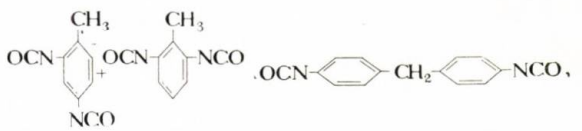
Aproape că nu se poate găsi un sector industrial în care polimerii poliuretanici să nu aibă posibilitatea de a fi utilizați. Aceasta explică și creșterea rapidă a volumului producției poliuretanilor, constatată din statistici recente: în 1960 a atins 26 700 t, în 1961 52 000 t, apreciindu-se că în 1970 va ajunge la 453 000 t/an.

Cauciucurile poliuretanice reprezintă una dintre direcțiile cu cea mai mare perspectivă de dezvoltare a polimerilor poliuretanici. Acest fapt poate fi justificat chiar numai de următoarea comparație: o anvelopă din cauciucul cel mai bun de polihidrocarburi sau copolimeri rezistă la un rulaj de 80 000 km, în timp ce una din cauciuc poliuretanic suportă ușor rulajul de 300 000 km. Se confirmă, astfel, pe deplin afirmația academicianului N e s m e i a n o v că anvelopele din cauciuc poliuretanic durează tot atît cît și automobilul însuși [2]. Această afirmație se bazează pe rezistența excepțională la uzură și sfîșiere a elastomerilor poliuretanici, atît față de cauciucul natural cît și față de toate celelalte cauciucuri sintetice cunoscute. Acești elastomeri au proprietăți de amortizare, flexibilitate și elasticitate, o permeabilitate foarte scăzută la gaze, absorbție neînsemnată de oxigen, ceea ce înlătură fenomenul de îmbătrînire, au rezistență foarte bună la solvenți organici, hidrocarburi, uleiuri [1].

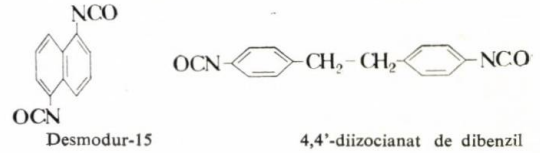
Cauciucurile poliuretanice cuprind mai multe tipuri de elastomeri realizați în diferite țări, deosebindu-se prin procedeul de preparare și materiile prime.

Toți elastomerii poliuretanici sintetizați pînă în prezent se bazează pe dezvoltarea chimiei poliizocianaților și a combinațiilor polihidroxilate macromoleculare de tipul poliesterilor, polieterilor sau al poliesteramidelor.

Di- sau poliizocianații se prepară prin metoda industrială de fosgenare, la temperaturi peste 100°C, a clorhidraților aminelor respective în solvenți inerți față de izocianați și cu temperaturi de fierbere ridicate [1, 3, 4, 5, 6]. Izocianații folosiți în special pentru cauciucuri sînt 2,4- și 2,6-toluilen, diizocianații în amestec de diverse proporții (desmodur-T), 4,4′-diizocianatul de difenilmetan (desmodur-44), 1,5-naftalendiizocianatul (desmodur-15), 4,4′-diizocianatul de dibenzil [1, 7, 9, 10].



Desmodur-T Desmodur-44

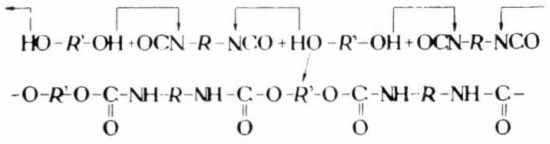


Desmodur-15 4,4'-diizocianat de dibenzil

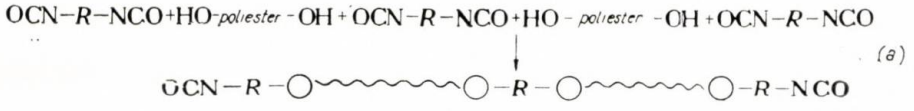
Poliesterii, polieterii, politioeterii, poliacetalii au două sau mai multe grupe hidroxil libere la capetele catenelor și greutatea moleculară cuprinsă între 1 000 și 5 000 [1, 7, 11]. Aciditatea finală nu trebuie să depășească 1%. Înainte de folosire poliesterul se deshidratează la un conținut cît mai mic de apă, de ordinul 0,01%. Poliesterii care duc la cauciucuri bune se prepară cu acid adipic sau sebacic și cu glicoli, ca etilenglicol, 1,2-propilenglicol și 1,3—1,4— și 2,3-butilenglicoli simpli sau în amestec.

Poliesterii cu grupe hidroxil terminale se obțin prin polimerizarea unor epoxizi, ca: oxidul de etilen, de propilen și tetrahidrofuranul, sau prin alte metode [11].

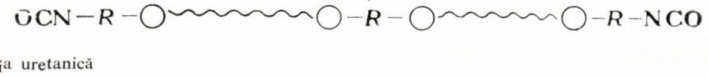
Reacția fundamentală în sinteza poliuretanilor este adiția atomului de hidrogen de la hidroxilul poliesteric la grupa izocianică:



În sinteza cauciucurilor poliuretanice se disting trei faze de reacție [7, 11, 12, 13]. Prima fază constă în reacția unui poliester liniar cu un exces de diizocianat, obținîndu-se un poliesteruretan, bloc-copolimer liniar, a cărui catenă este constituită din blocuri de poliester unite între ele prin verigi diuretanice. Grupele finale, după condițiile de reacție, pot fi alcoolice [12] sau izocianice [7], și datorită lor are loc creșterea în continuare a catenelor polimere:

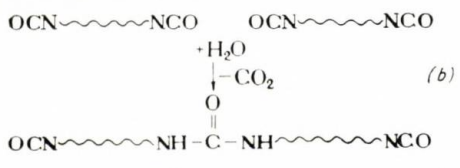


(a)



○ = Funcția uretanică

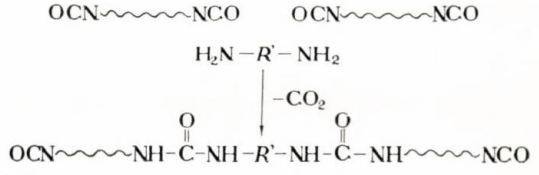
Această fază se efectuează industrial în malaxoare, la temperaturi de 100—120°C, deci în topitura amestecului de poliester și izocianat, în atmosferă de gaz inert, pentru a proteja grupele izocianice foarte reactive. Produsul rezultat este solubil în diverși solvenți, dar nu are proprietăți cauciucoase. Nu se poate păstra în cazul cînd are grupe terminale izocianice care se inactivează ușor. Se trece imediat la fazele următoare, (*b*) și (*c*), analoge vulcanizării cauciucurilor, în care se obțin elastomerii poliuretanici, produse reticulate, cu valoroase proprietăți fizico-mecanice. În acest scop, poliesteruretanului din prima fază i se adaugă un reactant de reticulare, care poate fi apă, diamine sau glicoli [7, 14], în cazul cînd are la capete grupe izocianice — tip Vulcollan—,sau diizocianat [12], în cazul cînd are grupe hidroxil — tip Chemigum. Reacțiile care au loc sînt următoarele:



(*b*)

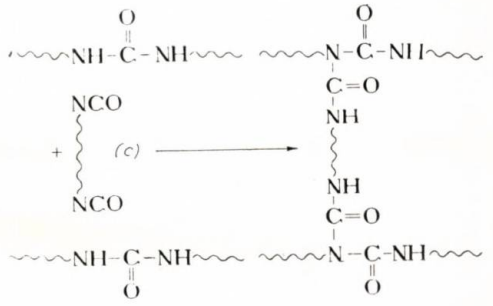
Poliesteruretanuree

sau cu diamine:



Poliesteruretanuree

Cantitatea de reactant reticulant adăugată trebuie calculată în așa fel încît să nu se consume toate grupele funcționale libere de la capetele catenelor de poliesteruretan, o parte dintre ele producînd vulcanizarea sub acțiunea căldurii. Centrele de vulcanizare sînt grupele ureice create în timpul fazei (*b*). Aceasta constituie vulcanizarea propriu-zisă (*c*):



Fazele (*b*) și (*c*) nu pot fi separate în procesul tehnologic, ele avînd loc aproape simultan. Produsul obținut este un elastomer poliuretanic, reticulat, insolubil, cu proprietăți fizico-mecanice foarte bune.

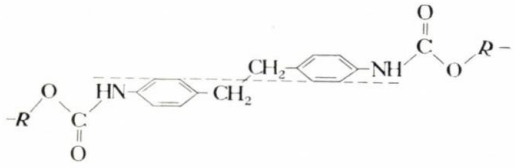
Primele cercetări în țara noastră în domeniul poliuretanilor au fost începute de un colectiv de cercetători de la Institutul de chimie « Petru Poni » al Filialei Iași a Academiei R.P.R. Cercetările au fost îndreptate atît în direcția obținerii unui cauciuc cu o structură nouă, care să-i confere proprietăți fizico-mecanice bune, cît și în aprofundarea și lămurirea unor probleme teoretice de cinetică și mecanism al reacției de poliadiție, de reactivitate a diizocianaților, în funcție de structura lor chimică etc. Unele dintre rezultatele obținute vor fi prezentate în continuare.

Noi ne-am propus să sintetizăm cauciucuri poliuretanice pe bază de 4,4′-dibenzildiizocianat, atît pentru motive de ordin economic cît și teoretic. Prepararea acestui diizocianat decurge astfel: *p*-nitrotoluenul tehnic se oxidează la 4,4′-dinitrodibenzil, acesta se reduce la 4,4′-diaminodibenzil, care, prin fosgenare, trece în 4,4′-diizocianat de dibenzil [3, 8]. Randamentul în obținerea diizocianatului în condiții de laborator și prin procedeul discontinuu este de 88% produs pur, deci de același ordin de mărime cu randamentele obținute la alți diizocianați prin procedeul industrial continuu. Aceste randamente s-au realizat într-un timp scurt de reacție, numai 100 min, datorită înlocuirii solvenților inerți indicați în literatura de specialitate, care în cazul 4,4′-diizocianatului de dibenzil

duceau la randamente de numai 30%, cu un solvent cu punct de fierbere ridicat și inert față de diizocianat. Paranitrotoluenul tehnic este accesibil și relativ ieftin; s-au obținut produși intermediari suficient de puri pentru a elimina purificările lor și randamente foarte bune.

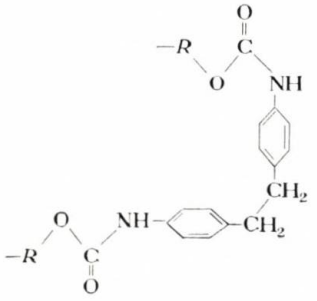
În privința structurii diizocianaților, O. B a y e r [7] ajunsese la concluzia că cele mai bune rezultate privitoare la proprietățile fizico-mecanice ale cauciucurilor poliuretanice le dau diizocianații cu moleculă voluminoasă și rigidă, cu nuclee aromatice condensate, care distanțează catenele.

Considerentele de ordin teoretic după care ne-am condus, care s-au confirmat prin rezultatele obținute, se bazează pe structura pe care o conferă 4,4′-diizocianatul de dibenzil catenei de poliuretan [9]. În forma spațială *trans* se obține următoarea configurație a catenei:



După cum se vede, această formă a restului de dibenzil poate avea aceeași acțiune de distanțare a catenelor (linia punctată) ca și radicalul naftalenic. În plus, radicalul de dibenzil, prin grupele metilenice care distanțează nucleele benzenice, conferă catenelor o flexibilitate mai mare.

Dacă se mai consideră și configurația *cis*, posibilă la anumite verigi catenare, deoarece molecula în mișcare tinde să ia o formă cît mai apropiată de elipsoid, atunci distanțarea lanțurilor catenare devine și mai mare, ca atare, posibilitatea de alungire mai favorabilă:



Aceste considerații concordă cu datele obținute experimental, în care se îmbină favorabil proprietățile mecanice — 305 kgf/cm² rezistență la rupere și 860% alungire — cu remanența de numai 17%.

Este cunoscut faptul că 1,4-dimetilen-2,5-ciclohexadiena se polimerizează în anumite condiții la poliparaxililen, produs cu flexibilitate mai mare decît polifenilenul, care este casant [23, 24]:

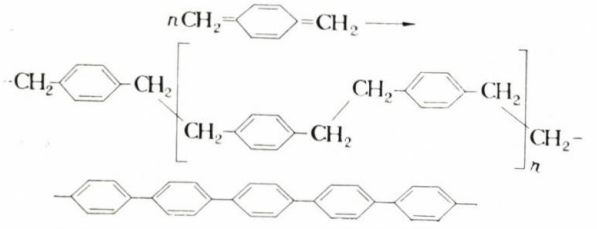


Tabela 1

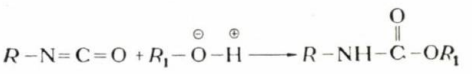
Nr. probei	Diizocianatul folosit	Rezistența la rupere, kgf/cm²	Alungirea la rupere, %	Modulul la 300%, kgf/cm²	Remanența, %
1	2,4-toluilen diizocianat	200—250	730	—	mare
2	2-nitrodifenil-4,4′-diizocianat	188	743	—	—
3	3-difenilmetan-sulfon-4,4′-diizocianat	240	736	—	—
4	Difenilsulfon-4,4′-diizocianat	215	331	—	—
5	Naftalen-1,5-diizocianat	311	765	—	—
6	Naftalen-1,4-diizocianat	315	756	—	—
7	Dibenzil-4,4′-diizocianat	305	860	50	17

Flexibilitatea polixililenului se datorește tot prezenței celor două grupe metilenice dintre nuclee.

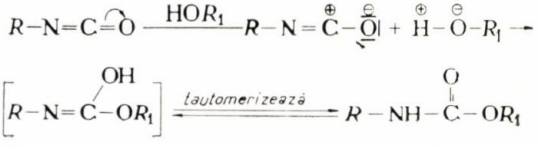
În tabela 1 sînt dați indicii fizico-mecanici ai cauciucului poliuretanic pe bază de 4,4′-diizocianat de dibenzil ca atare, fără adaos de ingredienți, în comparație cu datele literaturii de specialitate [7]. Aceste rezultate sînt o confirmare a ipotezelor puse.

Deoarece 4,4′-diizocianatul de dibenzil s-a confirmat a fi potrivit pentru sinteza cauciucurilor, a fost folosit și în cercetările ulterioare asupra poliadiției.

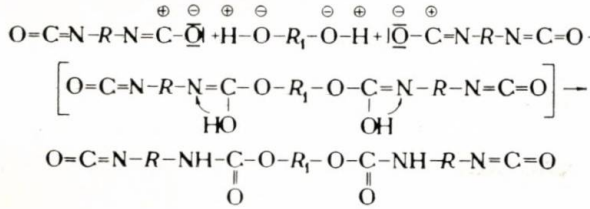
În unele lucrări anterioare [13] și în altele în curs, colectivul nostru s-a ocupat de mecanismul intim al reacției de poliadiție. V. V. K o r ș a k [16] consideră reacția de poliadiție a glicolilor la diizocianați ca o « polimerizare migratoare », în care fiecare act elementar de creștere a catenei are loc prin migrarea atomului de hidrogen mobil de la grupa hidroxilică la legătura dublă = C = N — din diizocianat, ducînd la produși intermediari stabili, cu grupe funcționale terminale:



În ipotezele noastre, asupra cărora sînt în curs cercetări [13], am presupus polarizarea grupei carbonilice din molecula izocianatului sub influența atomului de oxigen, formîndu-se un criptoion bipolar. La acesta adiționează molecula de alcool, în sensul că protonul este fixat la atomul de oxigen, iar restul negativ la atomul de carbon. Produsul de adiție fiind nestabil, prin migrarea atomului de hidrogen mobil la azot, el se tautomerizează imediat în uretan:



Cînd diizocianatul şi alcoolul folosiţi sînt bifuncţionali atunci procesul de adiţie duce la formarea de poliuretani macromoleculari:



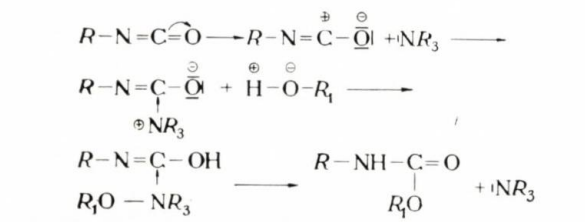
Reacţia se propagă treptat, în fiecare act elementar formîndu-se un produs bifuncţional, ale cărui grupe funcţionale se schimbă alternativ, după cum molecula în creştere are grupe finale izocianice sau alcoolice.

După cum se vede, procesul de poliadiţie se poate considera ca o variantă a procesului de copolimerizare, deosebindu-se principial de acesta prin mecanismul de creştere treptată a macromoleculelor.

Poliadiţia treptată duce la copolimeri cu strictă alternanţă a unităţilor structurale de comonomeri în macromolecula poliuretanică, deoarece la fiecare act elementar de adiţie se formează un homolog superior, cu grupe terminale izocianice sau alcoolice, aceasta depinzînd de raportul molar dintre glicoli şi diizocianaţi.

Tot prin proces de poliadiţie se obţin şi vulcanizatele poliuretanice, vulcanizarea avînd loc prin acelaşi mecanism de reacţie şi cu agenţi vulcanizanţi de acelaşi tip cu poliuretanul liniar care se supune reticulării.

Formarea poliuretanilor poate avea loc fără adaos de catalizatori, prin mecanismul arătat, dar în prezenţa catalizatorilor bazici (de exemplu amine terţiare), viteza de reacţie creşte simţitor, iar temperatura de reacţie se micşorează. S-a dovedit că amina terţiară are numai rol de catalizator, deoarece la sfîrşitul reacţiei se recuperează întreaga cantitate de amină introdusă iniţial. Mecanismul catalizei produse de aminele terţiare se poate explica tot prin formarea criptoionului bipolar la molecula de izocianat, pentru ca apoi amina adiţionată (catalizatorul) să fie expulzată de către protonul reactantului glicolic:



Din cele arătate rezultă că procesul de poliadiţie are loc treptat, după cum era cunoscut, dar nu prin simpla migrare a atomilor de hidrogen mobil de la componenta glicolică la grupa izocianică, ci prin formarea iniţială a criptoionilor bipolari la molecula diizocianică, capabili să adiţioneze molecule de glicoli polarizate şi apoi să tautomerizeze, transformîndu-se în uretan.

În alte cercetări, ne-am ocupat de studiul primei faze în sinteza cauciucurilor poliuretanice de tip Vulcollan, şi anume poliadiţia poliesterilor la diizocianaţi [17].

Se cunosc din literatura de specialitate [18, 19, 20] puţine lucrări care s-au ocupat cu studiul acestei faze, folosind însă un solvent ca mediu de reacţie, ceea ce uşurează mult urmărirea cineticii procesului, dar în acest fel condiţiile de realizare a procesului diferă de cele folosite industrial. În scopul urmăririi mersului poliadiţiei în aceleaşi condiţii cu cele industriale, s-a studiat cinetica acestei prime faze în topitura reactanţilor. În continuare se prezintă cîteva dintre rezultatele obţinute [17, 22], care permit să se tragă concluzii asupra mersului reacţiei şi asupra factorilor care o influenţează.

Produşii de plecare au fost 4,4'-diizocianatul de dibenzil, iar componenta glicolică — un amestec de poliesteri, cu greutatea moleculară medie de 2 200—2 300, conţinînd 70% poliester din acid adipic — etilenglicol şi 30% poliester din acid adipic şi 1,2-propilenglicol. S-a ales acest amestec deoarece duce la cauciucuri cu cele mai bune proprietăţi fizico-mecanice, rezistenţă mare la întindere, îmbinată cu o bună elasticitate. Deoarece poliesteruretanul din prima fază trebuie să aibă grupe izocianice la capetele catenelor pentru a se putea face vulcanizarea ulterior, după schemele arătate, s-a folosit un exces molar de diizocianat faţă de componenta glicolică, şi anume, s-a urmărit mersul reacţiei, în timp, la 66, 45 şi 26% exces de diizocianat. Temperatura de reacţie s-a menţinut la 100 ± 1°C. Procesul s-a desfăşurat sub o agitare puternică a topiturii consistente, în atmosferă de azot purificat şi uscat.

Mersul reacţiei s-a urmărit prin dozarea grupelor izocianice atît la începutul reacţiei t_0 cît şi la anumite intervale de timp t. În acest scop s-a folosit o metodă chimică cunoscută [21] de blocare a grupelor izocianice cu piperidină în exces — reacţie cantitativă şi aproape instantanee — şi retitrarea excesului de piperidină cu soluţie HCl $n/10$, în prezenţa indicatorului albastru de bromfenol. Diferenţa dintre cantităţile de soluţie HCl $n/10$ necesare pentru titrarea probei-martor şi a probei cu polimer corespunde cantităţii de grupe izocianice libere existente la timpul t. În acest fel se calculează conversia grupelor izocianice, p, în uretan:

$$p = \frac{N_0 - N_t}{N_0},$$

în care:

N_0 este numărul de grupe izocianice prezente în mediul de reacţie la t_0;

N_t — numărul de grupe izocianice rămase nereacţionate la timpul t.

În acelaşi timp cu conversia s-a urmărit variaţia în timp a greutăţii moleculare a poliesteruretanilor rezultaţi. Determinarea greutăţii moleculare s-a făcut prin dozarea grupelor izocianice, după cum s-a arătat, pentru conversie. Presupunînd că la ambele capete ale catenelor liniare se găsesc grupe izocianice, polimerul fiind obţinut în exces de diizocianat, calculul greutăţii moleculare s-a făcut cu formula:

$$M = \frac{20\,000\ G}{(a - b) \cdot f},$$

în care:

G reprezintă grame poliuretan cîntărit pentru analiză;
a — ml soluție HCl $n/10$ consumată pentru proba — martor;
b — ml soluție HCl $n/10$ consumată pentru proba cu poliuretan;
f — factorul soluției HCl $n/10$;
20 000 — ml soluție HCl $n/10$ necesari pentru 1 mol poliuretan.

Rezultatele obținute, lucrînd cu diverse excese molare de diizocianat, sînt prezentate în tabelele 2, 3 și 4 și în figurile 1 și 2.

Din urmărirea procesului de poliadiție după curbele din figura 1 se observă că în primele 20 min de reacție se consumă procentul cel mai mare de grupe funcționale (48—54%), conversia crescînd liniar la toate cele trei excese de diizocianat. Apoi, curbele se distanțează între ele cu o valoare relativ egală, corespunzătoare excesului de diizocianat folosit. După încă 40 min de reacție, cele trei curbe ating maximul de conversie, însă în acest interval de timp se mai consumă încă 15—20% din grupele izocianice inițiale, și, ca urmare, panta curbelor este mult mai lină, pînă la inflexiune. În continuare, curbele conversiei devin aproape paralele cu abscisa, fapt care dovedește că în următoarele 60 min conținutul de grupe funcționale, respectiv conversia, se menține sensibil constant.

Desfășurarea reacției în raport cu timpul se explică prin faptul că în primele minute ale procesului poliadiția are loc pe seama moleculelor mici de diizocianat cu amestecul de glicoli poliesterici, deci între molecule mai mici cu o mobilitate mare, iar viscozitatea mediului de reacție nu este prea mare. În următoarele minute, după consumarea moleculelor mici de produși inițiali, reacția se petrece între moleculele mai mari de poliesteruretan în creștere, cu grupe finale reactive.

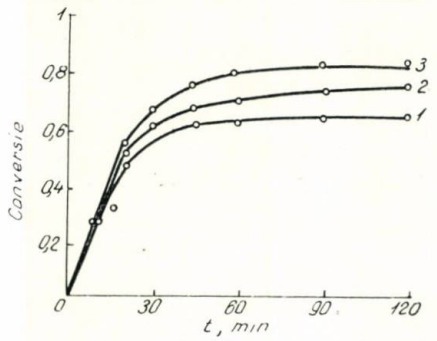


Fig. 1. Variația conversiei grupelor izocianice cu timpul de reacție la diferite excese molare de diizocianat:
1 — exces molar de 66% diizocianat; *2* — exces molar de 45% diizocianat; *3* — exces molar de 26% diizocianat.

Fig. 2. Variația greutății moleculare cu timpul de reacție. Curbele s-au obținut prin translația punctelor din figura 3 pentru exact aceeași valoare a raportului dintre molii de diizocianat și poliesteri, în cazul fiecărui exces de diizocianat în parte.

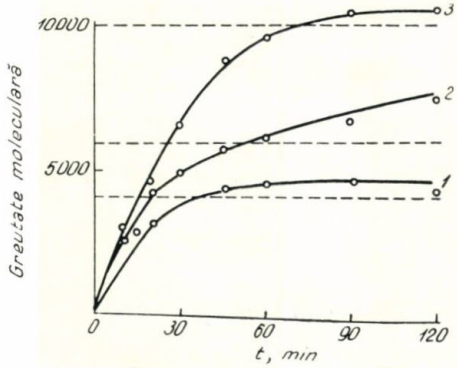


Tabela 2

VARIAȚIA CONVERSIEI ȘI A GREUTĂȚII MOLECULARE A POLIESTERURETANILOR CU TIMPUL DE REACȚIE PENTRU UN EXCES MOLAR DE 66% DIIZOCIANAT

t, min	$A = \frac{N_0 \text{ izocian.}}{N_0 \text{ poliest.}}$	N_0 izocian, moli	N_t izocian, moli	$p = \frac{N_0 - N_t}{N_0}$	M, experim.	M, calculat
20	1,660	0,002855	0,001472	0,485	3 228	4 180
45	1,666	0,002868	0,001109	0,614	4 170	4 150
60	1,667	0,002868	0,001091	0,620	4 350	4 150
90	1,663	0,002860	0,001028	0,641	4 625	4 170
120	1,663	0,002860	0,001088	0,620	4 370	4 170

Tabela 3

VARIAȚIA CONVERSIEI ȘI A GREUTĂȚII MOLECULARE A POLIESTERURETANILOR CU TIMPUL DE REACȚIE PENTRU UN EXCES MOLAR DE 45% DIIZOCIANAT

t, min	$A = \frac{N_0 \text{ izocian.}}{N_0 \text{ poliest.}}$	N_0 izocian., moli	N_t izocian., moli	$p = \frac{N_0 - N_t}{N_0}$	M, experim.	M, calculat
10	1,452	0,00250	0,001793	0,283	2 600	6 000
15	1,450	0,002495	0,001669	0,331	2 800	6 020
20	1,449	0,00249	0,001112	0,554	4 185	6 030
30	1,450	0,00249	0,000996	0,601	4 860	6 020
45	1,453	0,00250	0,000827	0,670	5 635	5 980
60	1,470	0,002527	0,000794	0,678	5 880	5 765
90	1,463	0,002518	0,000715	0,717	6 530	5 860
120	1,502	0,002582	0,000671	0,741	6 950	5 420

Tabela 4

VARIAȚIA CONVERSIEI ȘI A GREUTĂȚII MOLECULARE A POLIESTERURETANILOR CU TIMPUL DE REACȚIE PENTRU UN EXCES MOLAR DE 26% DIIZOCIANAT

t, min	$A = \frac{N_0 \text{izocian.}}{N_0 \text{poliest.}}$	N_0izocian., moli	N_t izocian., moli	$p = \frac{N_0 - N_t}{N_0}$	M, experim.	M, calculat
10	1,271	0,002187	0,001593	0,271	2 875	9 830
20	1,267	0,002180	0,001039	0,524	4 400	9 960
30	1 267	0,002180	0 000716	0 672	6 400	9 960
45	1,267	0,002180	0,000530	0,758	8 640	9 960
60	1,262	0,003790	0,000817	0,785	9 780	10 120
90	1,254	0,002160	0,000420	0,806	10 880	10 430
120	1,269	0,002185	0,000435	0,802	10 520	9 890

Moleculele avînd o lungime mai mare, deci o mobilitate scăzută, şi viscozitatea mediului fiind mai mare, viteza procesului este mai lentă decît în primele faze ale reacţiei.

Tot din figura 1 se observă că în funcţie de raportul molar iniţial dintre partenerii de reacţie, conversia atinge, în final, valori diferite, constante, rămînînd încă un procent de grupe izocianice libere la capetele catenelor polimere, mai mare sau mai mic, după excesul de diizocianat folosit. Ca urmare, cu cît se foloseşte un exces mai mic de diizocianat cu atît rămîne un procent mai mic de grupe izocianice libere şi deci se obţine un poliesteruretan cu grad de polimerizare mai mare.

Ţinînd seamă de influenţa excesului unei componente asupra greutăţii moleculare medii a poliuretanului rezultat, s-a stabilit o formulă după care se poate calcula greutatea moleculară teoretică pe care o va atinge poliuretanul din momentul cînd conversia rămîne constantă, adică din momentul cînd reacţia s-a oprit:

$$M = \frac{A \times M_{\text{diizocianat}} + M_{\text{poliester}}}{A - 1}$$

în care:

$$A = \frac{N_{0\,\text{diizocianat}}}{N_{0\,\text{poliester}}};$$

$M_{\text{diizocianat}}$ şi $M_{\text{poliester}}$ sînt greutăţile moleculare ale diizocianatului şi, respectiv, ale poliesterilor.

În figura 2 se reprezintă variaţia greutăţii moleculare medii a poliuretanilor sintetizaţi în raport cu timpul de reacţie, t, pentru cele trei excese de diizocianat cu care s-au efectuat cercetările. Spre deosebire de conversie, care atinge valoarea maximă în primele 20 min de reacţie, greutatea moleculară a poliuretanului creşte continuu, la început în primele 30 min ceva mai repede, apoi mai lent în următoarele 30 min şi încă mai lent pînă la $t = 120$ min. Aceasta dovedeşte că după cel mult 20 min de reacţie procesul are loc prin adiţia macromoleculelor în creştere. Curbele trasate punctat reprezintă valoarea calculată a greutăţii moleculare, care depinde numai de raportul molar dintre reactanţi. Se observă din cele trei curbe că greutatea moleculară a poliuretanilor creşte continuu în toate cazurile, pînă la atingerea unei valori apropiate de cea calculată, rămînînd apoi aproape constantă. Din grafic se mai constată că timpul de reacţie necesar pentru atingerea valorii M calculate este diferit la cele trei excese folosite. La excesul de 66% mol de diizocianat sînt necesare 40 min, la excesul de 45% mol timpul necesar creşte la 54 min, iar la excesul mai mic de 26% mol timpul ajunge la 68 min.

Aceasta dovedeşte că reacţia de poliadiţie în formarea poliuretanilor se desfăşoară treptat şi că timpul necesar pentru reacţie este mai scurt la exces mai mare de diizocianat. Acest mers al poliadiţiei este explicabil, deoarece la un exces mai mare de diizocianat se formează un poliuretan cu catene mai scurte. Totuşi, la cele trei excese de diizocianat folosite în încercările noastre durata reacţiei de poliadiţie prin metoda în topitură nu depăşeşte două ore pînă la atingerea greutăţilor moleculare maxime, în timp ce aceeaşi reacţie de poliadiţie efectuată în solvenţi inerţi necesită 8—10 ore.

Pentru industrie acesta este un avantaj deosebit de important din punct de vedere economic, deoarece,

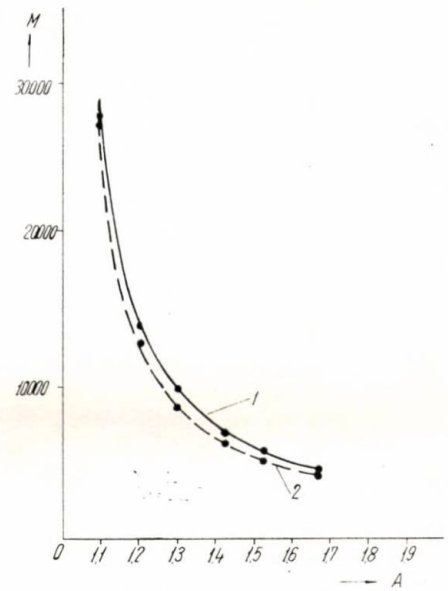


Fig. 3. Variaţia greutăţii moleculare a poliesteruretanilor cu raportul molar dintre reactanţi, în cazul excesului de diizocianat:
1 — găsită pe cale experimentală; *2* — determinată prin calcul.

pe lîngă timpul scurt de reacţie, prin eliminarea solvenţilor se evită complicaţiile şi dificultăţile care intervin prin folosirea lor.

Într-o altă serie de determinări [22] s-a urmărit variaţia în intervale mai mari a raportului molar de diizocianat: poliester, şi anume în limitele $A = 1{,}09$ (9% exces) la $A = 1{,}66$ (66% exces). Timpul de reacţie ales a fost de 60 min, deoarece, după cum s-a arătat, prin studiul cinetic, după acest interval de timp greutatea moleculară atinge valori constante şi apropiate de cele calculate. S-a obţinut astfel o serie de poliesteruretani cu grupe izocianice

Tabela 5

VARIAŢIA GREUTĂŢII MOLECULARE A POLIESTERURETANILOR OBŢINUŢI DINTR-UN AMESTEC DE POLIESTERI DIN ACID ADIPIC CU ETILENGLICOL ŞI 1,2-PROPILENGLICOL ŞI DIFERITE EXCESE DE 4,4'-DIIZOCIANAT DE DIBENZIL

Nr. probei	$A = \frac{N_{0\,\text{diizocianat}}}{N_{0\,\text{poliester}}}$	M, calculat	M, determinat
1	1,667	4 150	4 350
2	1,526	4 970	5 590
3	1,425	6 090	6 990
4	1,302	8 460	9 980
5	1,197	12 820	14 280
6	1,092	27 180	27 580

libere la capetele catenelor, cu greutăți moleculare variind între 4 350 și 27 580. Limitele intervalului de greutăți moleculare au fost impuse de posibilitatea determinării pe cale chimică a procentului de grupe izocianice libere.

Rezultatele obținute sînt date în tabela 5 și reprezentate în figura 3.

Din figura 3 se poate vedea că există o bună coincidență între valorile calculate și cele găsite experimental pentru greutatea moleculară.

Din rezultatele acestor cercetări s-a tras o serie de concluzii cu caracter teoretic [9, 13, 17], lămurindu-se legile după care se conduc reacțiile de poliadiție și factorii care influențează asupra procesului și produșilor rezultați.

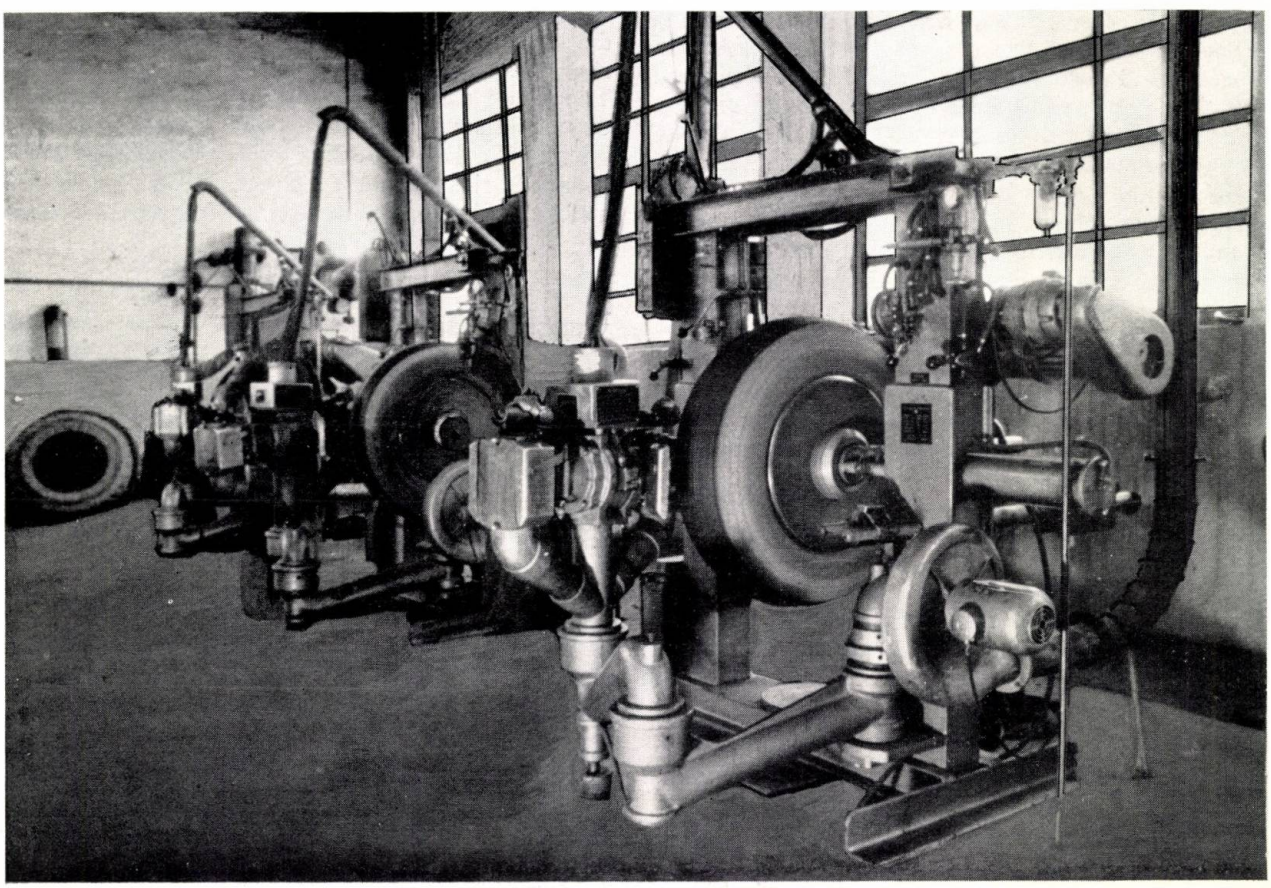
Paralel cu observațiile teoretice, se deduce o serie de concluzii cu caracter practic, aplicabile în sinteza industrială a cauciucurilor poliuretanice. Astfel, din studiul cinetic al procesului s-a constatat că durata primului stadiu de reacție nu depășește două ore și că prin variația raportului molar dintre componenții inițiali, diizocianat și poliesteri, variază greutatea moleculară a poliesteruretanului obținut în primul stadiu de reacție, ceea ce condiționează în stadiile (*b*) și (*c*) obținerea reticulărilor la intervale mai mari sau mai mici și se explică prin proprietățile fizico-mecanice ale cauciucurilor poliuretanice rezultate. Astfel, bazați pe premise teoretice, se poate condiționa obținerea unor cauciucuri cu anumite proprietăți. În același timp, pornind de la aceleași produse de plecare, același diizocianat și poliester, și variind doar raporturile lor, se poate obține o gamă de produse cauciucoase cu proprietăți de rezistență, elasticitate și duritate foarte variate.

Cunoscută fiind importanța elastomerilor poliuretanici, Ministerul Industriei Petrolului și Chimiei, pe baza rezultatelor obținute de colectivul de la Institutul « Petru Poni », a hotărît extinderea cercetărilor în instalația experimentală care se construiește la Combinatul chimic—Borzești.

Bibliografie

1. Dombrow, B. A., Polyurethanes, Reinhold Publishing Corporation, New York, 1957.
2. * * * Chimia moleculelor gigante, culegere de articole, Moscova, **9**, nr. 12, 1958.
3. Cocea, E., Caraculacu, A., Mărculescu, C., Petruș, A. și Matei, I. În: Studii și cercet. șt. chimie, Acad. R.P.R., Filiala Iași, **10**, nr. 2, 1959, p. 261.
4. Siefken, W., În: Ann. Chem. **562**, 1949, p. 15.
5. Lieser, Th. și colab. În: L. Ann. Chem. **569**, 1950, p. 59.
6. * * * Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, **3**, ediția 2, Ed. Urban u. Schwarzenberg, Berlin, 1929, p. 358.
7. Bayer, O. și colab. În: Angew. Chem. **62**, 1950, p. 57.
8. Caraculacu, A., Mărculescu, C., Petruș, A., Cocea, E. și Matei, I. În: Studii și cercet. șt. chimie, Acad. R.P.R., Filiala Iași, **10**, nr. 2, 1959, p. 247.
9. Matei, I., Cocea, E., Caraculacu, A. și Petruș, A. În: Studii și cercet. șt. chimie, Acad. R.P.R., Filiala Iași, **8**, nr. 1, 1962, p. 159.
10. Matei, I., Cocea, E., Caraculacu, A. și Petruș, A. În: Studii și cercet. șt. chimie, Acad. R.P.R., Filiala Iași, **11**, nr. 2, 1960, p. 379.
11. Kurtz, P. În: Chimie et Industrie, **88**, 1962, p. 222.
12. Seeger, N. V. și Wastin, T. G. În: Rubber Chem. and Technol. **27**, 1954, p. 430.
13. Matei, I., Cocea, E. și Petruș, A. În: Studii și cercet. șt. chimie, **13**, nr. 2, 1962, p. 231.
14. Müller, E. și Bayer, O. În: Angew. Chem. **64**, 1952, p. 523.
15. Bayer, O. și Müller, E. În: Angew. Chem., **72**, 1960, p. 934.
16. Korșak, V. V. și Gribova, I. A. În: Izv. Akad. Nauk SSSR, 1954, p. 550.
17. Matei, I., Cocea, E. și Petruș, A. În: Studii și cercet. șt. chimie, **13**, nr. 2, 1962, p. 241.
18. Korșak, V. V. și Gribova, I. A. În: Izv. Akad. Nauk SSSR, 1954, p. 670.
19. Korșak, V. V., Strepiheev, I. A. și Moiseev, A. F. Plasticeskie massî, **13**, 1961, p. 17.
20. * * * În: Itoghi nauki, 7, Izv. Akad. Nauk SSSR, Moscova, 1961, p. 285.
21. Dyer, E., Taylor, H. A. În: J. Am. Chem. Soc. **71**, 1949, p. 4, 107.
22. Matei, I., Cocea, E. și Petruș, A. În: Studii și cercet. st. chimie, **14**, nr. 1, 1963 (sub tipar).
23. Schaefgen, L. În: J. Polym. Sci., **76**, 1954, p. 944.
24. Edwards, G. și Goldfinger, G. În: J. Polym. Sci. **16**, 1955, p. 588.

Un aspect de la Fabrica de mase plastice — Buzău.



APARATURĂ PENTRU PRODUCEREA CETENEI

I. Pogany, Alice Glatz și M. Banciu

Fiind necesare pentru o serie de lucrări ale acestui laborator cantități mari de cetenă, au fost examinate diferitele metode descrise în literatura de specialitate pentru obținerea acestei substanțe, și cele mai promițătoare au fost încercate practic. S-a constatat că dispozitivele descrise, chiar mult recomandata « lampă de cetenă », nu pot furniza debite constante de cetenă pe perioade mai lungi. Filamentul lămpii de cetenă prezintă dezavantajul de a se acoperi cu un strat de cărbune și a deveni fragil, iar înlocuirea lui necesită demontarea aparatului, deci timp îndelungat. În lucrarea de față se descrie o aparatură metalică robustă și cu un debit mare, pentru producerea cetenei. Principiul aparatului de laborator construit de autori se poate cu ușurință aplica și în industrie, unde cetena are utilizări din ce în ce mai numeroase [1].

Metode de preparare descrise în literatura de specialitate

Prima metodă de preparare a cetenei, descrisă de Wilsmore [2], constă în cracarea anhidridei acetice cu ajutorul unui arc electric cufundat în lichid. Cracarea anhidridei acetice se mai poate efectua și în tuburi încălzite, la temperaturi variind între 500—800°C [3, 4, 5].

Staudinger și Klever [6] au preparat cetena după metoda generală de preparare a cetenelor descoperită de Staudinger, prin debromurarea bromurii de bromacetil cu zinc.

În afară de piroliza anhidridei acetice, se mai obține cetenă prin descompunerea termică a oxidului de mezitil [7], oxidului de etilenă [8], acetatului de etil [9], acidului acetic și acetonei.

Cracarea acidului acetic se face uneori în prezență de catalizatori ca trietilfosfat [10] sau acid azotic și azotos [11]. În literatura de specialitate sînt descrise numeroase brevete de acest gen [12].

Foarte multe metode pentru obținerea cetenei se bazează pe piroliza acetonei. Aceasta se poate efectua termic sau catalitic. Procedeele termice constau în piroliză pe filament metalic (lămpi de cetenă) [13, 14, 15, 16], sau piroliza în reactori din materiale ceramice: porțelan, sticlă [17], cuarț [18] sau reactori metalici, utilizînd oțeluri speciale, cum ar fi oțeluri conținînd Cr, Al [19] sau Cr, Ni [20, 21]. Piroliza este întotdeauna însoțită de o depunere mai mult sau mai puțin accentuată de cărbune. Formarea acestor depozite de cărbune în reactori poate fi împiedicată în mare măsură pin diferite adaosuri introduse în acetona supusă cracării. Rezultate foarte bune în această privință se obțin prin adăugare de $1^0/_{00}$ sulfură de carbon [22].

Piroliza acetonei duce la un amestec de cetenă și gaz metan:

$$CH_3-CO-CH_3 \rightarrow CH_2=C=O + CH_4.$$

Această descompunere este o reacție radicalică. Mecanismul acestei reacții, mult discutat în literatură, decurge după Rice și Walters [23], în următoarele etape:

$$CH_3-CO-CH_3 \rightarrow 2CH_3\cdot + CO \quad \text{inițiere}$$

$$\left.\begin{aligned} CH_3-CO-CH_3 + CH_3\cdot &\rightarrow CH_3-CO-CH_2\cdot + CH_4 \\ CH_3-CO-CH_2\cdot &\rightarrow CH_2=CO + CH_3\cdot \end{aligned}\right\} \text{propagare}$$

$$2CH_3\cdot \rightarrow CH_3-CH_3 \quad \text{întrerupere}$$

După cum se vede, cetena rezultată prin piroliza acetonei se găsește în amestec cu alte gaze (CO, CH_4, C_2H_6), de care nu poate fi separată. În majoritatea cazurilor, acest amestec poate fi utilizat direct. În cazuri speciale, cînd pentru unele reacții foarte sensibile este nevoie de cetenă liberă de alte gaze sau de o concentrație foarte mare de cetenă, se utilizează ca materie primă anhidrida acetică, din care rezultă cetenă și acid acetic, ușor de separat prin răcire [5].

Descrierea aparaturii

Piesa esențială a aparatului construit de noi (reactorul) constă dintr-un tub de oțel inoxidabil care servește totodată ca rezistență electrică. Pentru obținerea temperaturii de reacție (circa 700°C) este necesar să se utilizeze un curent electric de tensiune joasă și de intensitate mare, produs într-un transformator adecvat. În acest aparat s-a pirolizat acetonă,

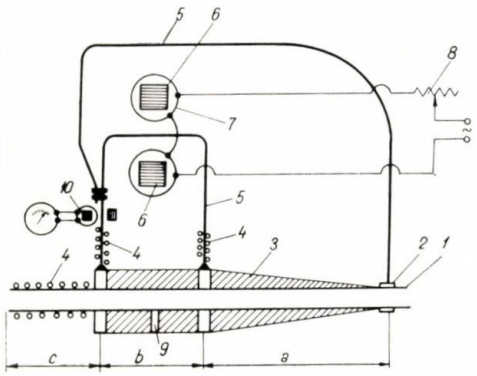


Fig. 1. Schema electrică a încălzirii reactorului:

1 — reactor tubular din oțel inoxidabil; *a* — zonă de preîncălzire; *b* — zonă de cracare; *c* — zonă de răcire; *2* — inele de cupru pentru aplicarea curentului; *3* — izolație de azbest; *4* — serpentină de alamă pentru apa de răcire; *5* — conductoare din cupru pentru alimentarea cu curent (secțiune 1 000 mm²); *6* — miezul de fier al transformatorului; *7* — bobinajul primar al transformatorului; *8* — reostat de 7 Ω, 1 000 W pentru reglarea temperaturii; *9* — fereastră pentru aprecierea temperaturii; *10* — transformator de măsură și ampermetru.

dar dispozitivul poate servi, firește, la fel de bine pentru piroliza acidului acetic.

Tubul de oțel inoxidabil folosit avea un diametru de 20 mm și o lungime de 1 000 mm, grosimea peretelui fiind de 0,8 mm.

În acest reactor se disting trei zone diferite: o zonă de vaporizare și preîncălzire a acetonei, o zonă de cracare și o zonă de răcire.

Încălzirea reactorului la circa 700°C se face cu ajutorul unui curent electric de 450 A și 0,7 V, care trece direct prin pereții tubului. În acest scop, se sudează la mijlocul tubului, la o distanță de 15 cm unul de altul, două inele de cupru de 60 mm diametru și 10 mm grosime, de care se sudează capetele unui conductor de cupru cu o secțiune de 100 mm². Aceasta constituie spira unică a secundarului unui transformator de 4,4 kW, al cărui primar este legat la rețea prin intermediul unui reostat de 7 Ω la 1 000 W, servind pentru reglarea temperaturii.

Zona de preîncălzire are 40 cm lungime și se alimentează cu energie electrică de la aceeași spiră a transformatorului. Rezistența porțiunii respective fiind mult mai mare, zona de preîncălzire ajunge la o temperatură de 150—200°C.

Zona de cracare este izolată termic cu un strat de foaie de azbest. În izolație este practicată o fereastră circulară, acoperită cu mică, pentru evaluarea temperaturii. Zona de preîncălzire este izolată de asemenea cu o foaie de azbest. Pentru obținerea unei creșteri progresive de temperatură, izolația se îngroașe spre zona de cracare. Regiunea de răcire a tubului și inelele de cupru pentru aplicarea curentului sînt înfășurate cu o spirală tubulară de alamă prin care circulă apă de răcire.

Temperatura din reactor se evaluează în mod curent prin măsurarea intensității curentului cu un ampermetru legat la un transformator de măsură. Relația dintre intensitate și temperatură a fost stabilită în prealabil cu ajutorul unui termoelement.

Schema electrică a încălzirii reactorului este reprezentată în figura 1. Restul instalației este confecționat din sticlă, iar tuburile de legătură din policlorură de vinil.

Aparatul se compune din: un rezervor de acetonă *1*, gradat în cm³ și prevăzut cu un dispozitiv pentru egalizarea presiunii; un balon *4* pentru culegerea acetonei nereacționate condensată în refrigerentul *5*, răcit cu solă produsă de o mașină de frig, și recirculată cu ajutorul unei pompe; un robinet cu trei căi *6*, permițînd dirijarea cetenei fie prin vasul barbotor *7*, fie către coșul de evacuare a gazului (pînă la intrarea în regim a instalației), fie prin debitmetrul cu capilară *8*, spre vasul de reacție (fig. 2).

Modul de lucru

Înainte de pornire se evacuează aerul din instalație cu un gaz inert, azot sau gaz metan purificat peste cărbune activ.

Acetona care picură din cilindrul *1* intră în tubul *3*, unde se vaporizează și se preîncălzește, trecînd apoi în regiunea a doua, unde suferă piroliza.

Gazele sînt răcite parțial în zona a treia a tubului, pentru a preîntîmpina reacțiile de descompunere a cetenei, care sînt [24]:

$$2CH_2CO \longrightarrow CH_2{=}CH_2 + 2CO$$

$$2CH_2CO \longrightarrow 2CO + CH_4 + C$$

Gazele ajung apoi în recipientul *4*, de unde trec în refrigerentul cu solă *5*. Acetona nereacționată, condensată în *5*, se adună în *4*, de unde este evacuată

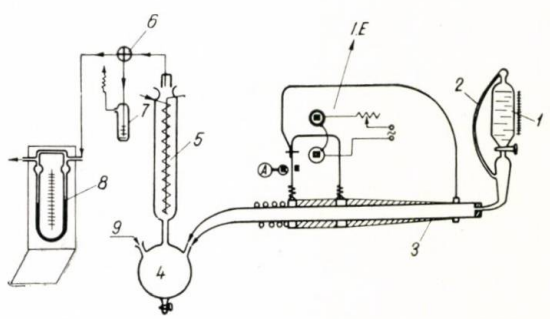


Fig. 2. Schema instalației:

1 — pilnie cilindrică gradată pentru picurarea acetonei; *2* — tub de egalizare a presiunii; *3* — tub de oțel pentru cracare; *4* — vas de colectare a acetonei nereacționate; *5* — refrigerent cu solă (−20°C); *6* — robinet cu trei căi; *7* — barbotor pentru reglarea regimului; *8* — debitmetru pentru cetenă; *9* — introducere de gaz inert; *I.E.* — instalația electrică.

periodic. Amestecul de cetenă și metan se introduce în vasul de reacție în care se află substanța destinată să se combine cu cetena.

Pentru a preîntîmpina depunerea cocsului (format prin reacții secundare) în reactor (depunerea poate

uneori să astupe complet lumenul tubului), în lucrările efectuate s-a utilizat cu bune rezultate un adaos de $1^0/_{00}CS_2$ [22] în acetonă.

S-a făcut un studiu preliminar pentru determinarea condițiilor optime de obținere a cetenei în instalația descrisă.

Pentru aceasta s-au variat sistematic temperatura de reacție și debitul de acetonă.

Măsurarea cantității de cetenă formată se bazează pe reacția cantitativă cu anilina [25]:

$$CH_2CO + C_6H_5NH_2 \longrightarrow C_6H_5NHCOCH_3.$$

Deoarece absorbția cetenei prin barbotare în lichide (apă, anilină) nu se produce totdeauna imediat și cantitativ [26] s-a utilizat următoarea metodă de dozare: cetena (gazele conținînd cetenă) se trece printr-un tub de sticlă în formă de U, cu diametrul de 15—20 mm, în interiorul căruia se găsește piatră ponce îmbibată cu anilină. Reacția este exotermă; din exterior se poate observa cu ușurință locul reacției, prin formarea unei zone inelare calde, care pe măsura

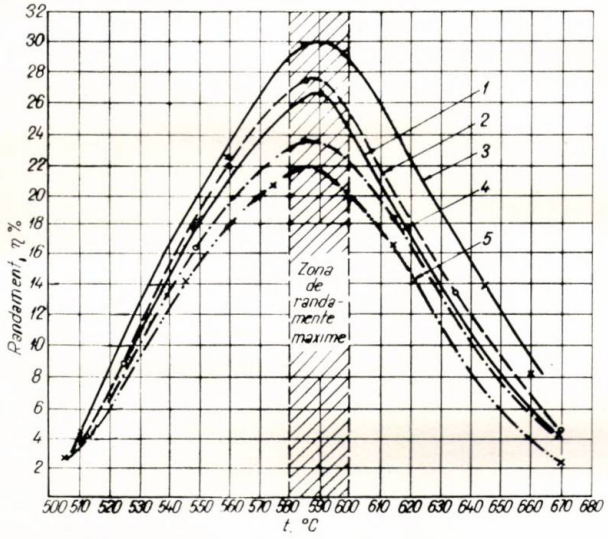


Fig. 3. Variația randamentului în funcție de temperatură pentru diferite debite:

1 — debit de acetonă 63 cm³/h; *2* — debit de acetonă 73 cm³/h; *3* — debit de acetonă 88 cm³/h; *4* — debit de acetonă 95 cm³/h; *5* — debit de acetonă 100 cm³/h.

absorbției cetenei se deplasează în lungul tubului. Cantitatea de cetenă absorbită se determină prin cîntărirea tubului în U.

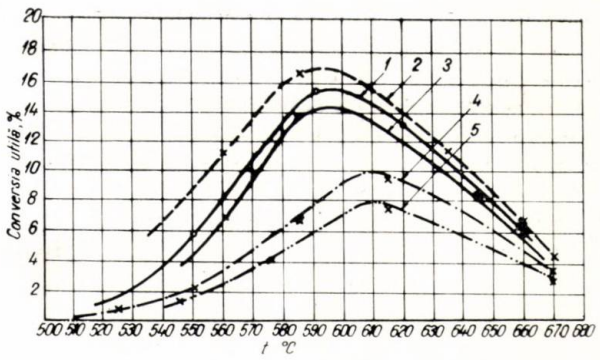


Fig. 4. Variația conversiei utile în funcție de temperatură pentru diferite debite:

1 — debit de acetonă 63 cm³/h; *2* — debit de acetonă 73 cm³/h; *3* — debit de acetonă 88 cm³/h; *4* — debit de acetonă 95 cm³/h; *5* — debit de acetonă 100 cm³/h.

Cunoscînd cantitatea de cetenă absorbită, cantitatea de acetonă intrată în reactor, cantitatea de acetonă nereacționată (ce se măsoară la ieșirea din balonul 4) (fig. 2) și debitul gazelor, se determină randamentul de obținere a cetenei, conversia totală și cea utilă, precum și procentul de cetenă în gaze.

În tabela 1 se dau rezultatele obținute pentru un debit de acetonă de 88 cm³/h, care a dus la atingerea randamentului maxim de cetenă. Figurile 3 și 4 redau variația randamentului și a conversiei utile cu temperatura, pentru diferite debite de acetonă.

Examinînd rezultatele obținute, condițiile optime de formare a cetenei în aparatura descrisă sînt: debitul de acetonă 85—88 cm³/h, temperatura cuptorului 580—600°C. Lucrînd în aceste condiții se obțin: randamentul de formare a cetenei față de acetonă — 30%; conversia utilă — 13,7%; conversia totală — 45%; procentul de cetenă în gaze — 30%; capacitatea instalației — 0,165 moli cetenă/h.

Din reprezentările grafice (fig. 3 și 4) rezultă că alura curbei randamentului în funcție de temperatură prezintă un maxim. Curbe asemănătoare ca alură au fost obținute de G i o r g i e f f [27] la obținerea cetenei din acid acetic.

Curbele prezintă un maxim în domeniul 580—600°C. La mărirea debitului, curbele se deplasează la început în sus, spre regiunile cu randament mai mare. La depășirea debitului de 88 cm³ acetonă/h, curbele se situează din nou din ce în ce mai jos.

Curbele conversiei utile au aceeași alură, fără ca pozițiile maximelor să coincidă.

Tabela 1

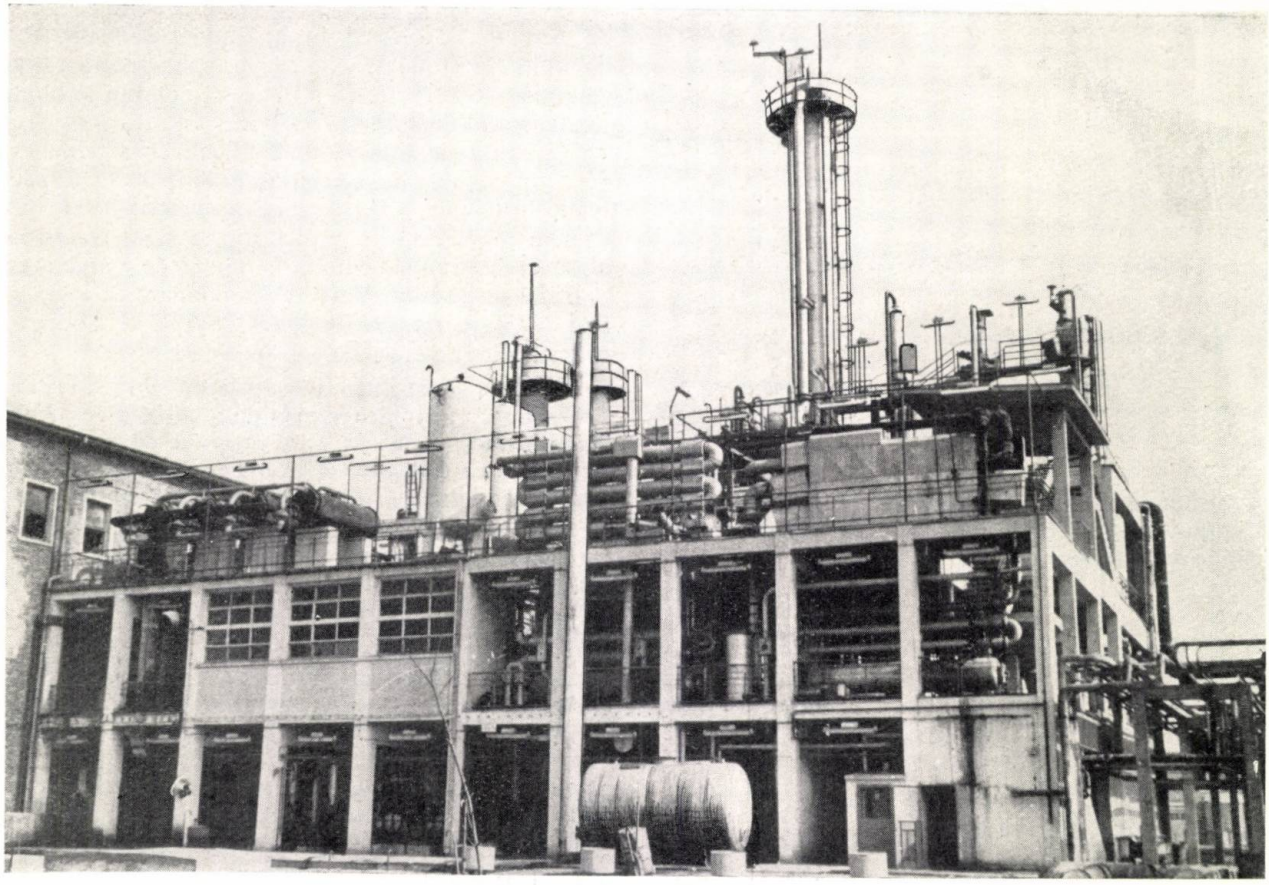
Nr. crt.	Intens. curent, A	Temp, °C	Durata determ., min	Acetonă introd., g	Acetenă recup., g	Acetonă convert., g	Cetenă formată, g	Vol. gaze formate, l	Conv. totală, %	Conv. utilă, %	Rand. cetenă, %	Conținut cetenă în gaze, %
1	375	510	5	5,80	5,53	0,27	0,070	0,292	4,65	1,58	3,60	13,7
2	400	560	5	5,80	4,05	1,75	0,280	0,625	30,51	6,70	22,20	26,0
3	410	585	5	5,80	3,16	2,64	0,570	1,080	45,0	13,7	29,60	30,0
4	440	645	5	5,80	2,13	3,67	0,360	2,330	63,0	8,6	13,70	8,8
5	450	660	5	5,80	1,37	4,43	0,225	2,920	76,0	6,1	8,0	6,0

Acetona nereacţionată, condensată în recipientul *4* (fig. 2), se poate utiliza fără alte prelucrări la o nouă pirogenare în trei şarje consecutive. După fiecare trecere prin zona de piroliză, culoarea ei se închide, mirosul său dezagreabil se accentuează, şi după trei treceri acetona trebuie distilată. Din cauza depunerilor de cocs în cuptor, se impune desfundarea cuptorului după aproximativ 10 ore de mers.

Secţia de chimie organică a Centrului de cercetări chimice al Academiei R.P.R. — Bucureşti

Bibliografie

1. Lacey, R. N., Advances in organic chemistry, Intersc. Publ. New York, 1960, **2**, p. 213.
2. Wilsmore, N. T. M. În: J. Chem. Soc. **91—2**, 1907, p. 1938.
3. Peytral, E. În: Compt. rend. **193**, 1931, p. 1 199.
4. Peytral, E. În: Bv. franc. 722477, 1931; Chem. Abstr. **26**, 1932, p. 4 063.
5. Fischer, G. T., Mac Lean, A. F. şi Schnitzer, A. N. În: J. Org. Chem. **18**, 1953, p. 1 055.
6. Staudinger, H., Klever, H. W. În: Ber. dtsch. Chem. Ges. **41**, 1908, p. 594 şi 1 516.
7. Mc Allister, S. H. În: Bv. amer. 2143489, 1939; Chem. Abstr. **33**, 1939, p. 2 914.
8. Mueller, K. H. şi Walters, W. D. În: J. Amer. Chem. Soc. **76**, 1954, p. 330.
9. *** Bv. elv. 233176, 1944; Chem. Abstr. **43**, 1949, p. 6 643.
10. Sixt, J. În: Bv. amer. 2108829, 1948; Chem. Abstr. **32**, 1938, p. 2 961.
11. *** Bv. franc. 930682, 1948; Chem. Abstr. **43**, 1949, p. 5 413.
12. *** În: Bios, 1050, p. 1.
13. Williams, J. W. şi Hurd, C. D. În: J. Org. Chem. **5**, 1940, p. 122.
14. Smolin, D., Kraftov, F. şi Stoldinov, A. S. În: J. prikl. him. **24**, 1951, p. 547.
15. Wetzel, H. În: Chem. Ing. Techn. **31**, 1958, p. 675.
16. Hanford, W. E. şi Sauer, J. C. Org. React., Wiley, J. New York, 1956, **III**, p. 132.
17. Talyn, W. H. În: J. Amer. Chem. Soc. **47**, 1925, p. 1 427.
18. Kagan, M. şi Falcovski, V. B. În: J. Phys. Chem. **22**, 1948, p. 445.
19. Hull, C. D. În: Bv. amer. 2232705, 1941; Chem. Abstr. **35**, 1941, p. 3 651.
20. *** Bv. engl. 655101, 1951; Chem. Abstr. **46**, 1952, p. 7 584.
21. Gerald Daroux, W. În: J. Appl. Chem. **3**, 1953, p. 241.
22. *** Bv. engl. 629211; Chem. Abstr. **44**, 1950, p. 4 494.
23. Rice, F. O. şi Walters, W. T. În: J. Amer. Chem. Soc. **63**, 1941, p. 1 701.
24. Williamson, R. C. În: J. Amer. Chem. Soc. **56**, 1934, p. 2 216.
25. Hurd, C. D. Org. Synth. Wiley, J. 1956, **I**, p. 332.
26. Morey, G. H. În: Ind. Eng. Chem. **31**, 1939, p. 1 129.
27. Giorgieff, K. K. În: Can. Journ. Chem. **30**, 1952, p. 332.



Un aspect de la Uzina de fire şi fibre sintetice — Săvineşti — instalaţia de caprolactamă.

FRACȚIONAREA POLIVINILALCOOLULUI

Florica Butaciu

Pentru caracterizarea polivinilalcoolului pentru fibre, în afară de determinările analitice fizico-chimice curente, este necesară elaborarea unei metode rapide de determinare a distribuției greutății moleculare.

S-a pornit de la metoda descrisă de O. Fuchs [1], completată de A. Beresniewicz [2]. O. Fuchs efectuează fracționarea prin extracție a polivinilalcoolului la 50°C folosind apa ca solvent și un amestec de 3:1 acetat de metil — metanol ca nesolvent. A. Beresniewicz folosește metoda de extracție Fuchs a unui film subțire de polivinilalcool cu amestecuri de apă—propanol de 65°C.

A. Beresniewicz ajunge la concluzia că metoda extracției directe nu dă rezultate precise la polivinilalcool, deoarece se presupune că, polimerul avînd regiuni cristaline, extracția nu se face numai în ordinea creșterii greutății moleculare. Porțiunile cristaline cu greutate moleculară mică se extrag mai greu și ajung astfel în fracțiunile cu greutate moleculară mare. De aceea, A. Beresniewicz recomandă în prealabil efectuarea acetilării polivinilalcoolului urmată apoi de extracție pentru fracționarea lui; polivinilacetatul fiind un polimer amorf nu mai prezintă anomalii în dizolvare.

Ținînd seamă de cele arătate, autorii au încercat elaborarea unei metode de determinare a distribuției greutății moleculare cît mai ușor de aplicat în determinările în serie și care să permită obținerea de criterii comparabile între diferite șarje de polivinilalcool.

În urma lucrărilor efectuate, s-a pus la punct o metodă de fracționare bazată pe extracția directă a filmului de polivinilalcool. Rezultatele obținute sînt reproductibile și comparabile. Pe baza lor s-a confirmat existența unei bune concordanțe între metodele de preparare și de prelucrare a polivinilalcoolului, pe de o parte, și curba de distribuție moleculară, pe de altă parte. În felul acesta s-a putut studia influența anumitor parametri, cum ar fi gradul de conversie la polimerizarea acetatului de vinil sau condițiile de spălare a polivinilalcoolului, asupra curbei de distribuție a polivinilalcoolului.

Metoda prezintă avantajul că, aplicîndu-se direct la polivinilalcool, nu mai este necesară faza de acetilare; astfel, timpul se scurtează mult. Metoda este rapidă și ușor de executat, pentru a putea fi aplicată în determinările în serie.

Aparatura

Aparatura este, în principiu, cea indicată de O. Fuchs (fig. 1, *a*) și constă dintr-un vas cu capaci-

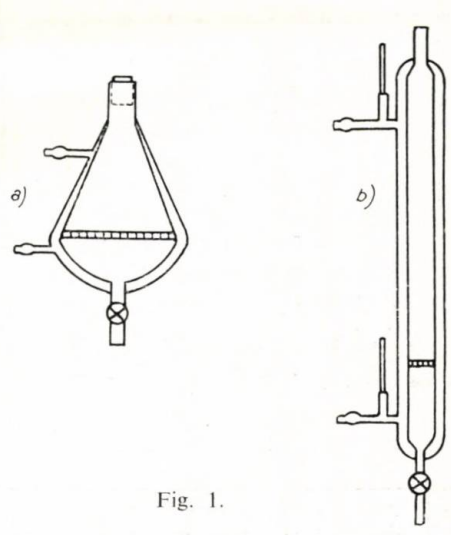


Fig. 1.

tatea de 200—250 ml, prevăzut cu manta pentru circulația apei de încălzire. Vasul are sudată în partea de jos o frită G_1. El se montează într-un aparat de agitare.

În afară de acest vas, autorii au folosit, de asemenea, o coloană de fracționare (fig. 1, *b*) cu diametrul de

20 mm, prevăzută de asemenea cu manta, frită și robinet la partea de jos. Aici agitarea s-a făcut prin introducerea în coloană a unei țevi prin care s-a barbotat azot.

Modul de lucru

Pornind de la metoda descrisă de O. Fuchs, s-a făcut o serie de determinări, prin care s-au stabilit parametrii de lucru:

— raportul solvent/nesolvent în amestecul de extracție;

— raportul polimer/amestec de extracție;

— cantitatea de polimer care trebuie depusă pe foaia de aluminiu pentru extracție;

— temperatura de extracție;

— durata unei extracții.

Pe baza rezultatelor s-a stabilit modul de lucru definitiv.

Proba de polivinilalcool se dizolvă în apă la concentrația de 10%. După dizolvarea completă se aduce soluția la 40°C pe o baie de apă, se trece prin soluția încălzită foaia de aluminiu, astfel ca să se prindă un strat subțire și continuu de polimer, fără aglomerări și incluziuni de aer.

Benzile de aluminiu folosite ca suport pentru depunerea filmului de polivinilalcool au avut grosimea de 0,4 mm. Pentru o probă de fracționare s-au folosit circa 1 000 cm^2 foaie. Pentru ca polimerul să adere bine pe banda de aluminiu și filmul să nu se desprindă de pe bandă în timpul extracției, foaia de aluminiu a fost în prealabil perforată și apoi frecată cu hîrtie de șmirghel în două direcții perpendiculare, după care a fost spălată cu grijă și uscată. Foaia astfel pregătită a fost acoperită cu soluția de polivinilalcool așa cum s-a arătat și apoi a fost suspendată pe un suport și lăsată să se usuce la aer. După uscare, foaia acoperită este tăiată în benzi de circa 5/50 mm, care se îndoaie armonică și se usucă în etuvă la vid la 60°C pînă la greutate constantă.

Fîșiile astfel pregătite se introduc în vasul de extracție încălzit la temperatura de lucru de 65°C prin circulația apei din manta cu ajutorul unui termostat.

Se introduce primul amestec de extracție, se pornește agitarea și se lasă astfel 20 min, după care lichidul se evacuează prin robinetul de la partea de jos a vasului. Se introduce apoi al doilea amestec și se continuă așa cu toate cele 10 amestecuri de extracție.

Colectarea lichidului de la fiecare fracțiune se face în pahare Berzelius de 150 ml.

Extracția se face cu un amestec apă/propanol în următoarele proporții:

Numărul extracției	Propanol/apă
I	58/42;
II	55/45;
III	52/48;
IV	50,4/49,6;
V	49,2/50,8;
VI	48,7/51,5;
VII	48,3/51,7;
VIII	48/52;
IX	45/55;
X	0/100.

Folosind o suprafață de foaie de aluminiu de circa 1 000 $cm^2 \times 2$ se obține o cantitate de circa 1 g polimer depus pe foaie, care se tratează cu cîte 100 ml amestec menționat pentru fiecare extracție.

Paharele Berzelius cu lichidul de la extracție se evaporă pe baia de nisip pînă ce mai rămîn în pahar circa 5—10 ml lichid, care se trece cantitativ cu apă distilată într-un balon cotat de 25 ml. Balonul cotat se aduce la semn. Din lichidul din balon se folosește o parte pentru determinarea viscozității, iar alta pentru aflarea concentrației.

Vîscozitatea se determină la 25°C cu un vîscozimetru Ostwald într-o baie termostatată la temperatura de 25°C ± 0,02.

Concentrația se află astfel: din balonul cotat de 25 ml se iau cu o pipetă 10 ml soluție, care se introduc într-o fiolă de cîntărire tarată; fiola se evaporă pe baia de nisip pînă aproape de sec, după care se usucă în etuvă la 80°C, pentru îndepărtarea completă a apei, și apoi se usucă în vid la 60°C pînă la greutate constantă. Cantitatea de reziduu de la evaporare raportată — la sută — dă concentrația c necesară aflării vîscozității intrinseci $[\eta]$.

Se procedează la fel pentru toate cele 10 fracțiuni.

Pentru verificarea operației de extracție s-au cîntărit fîșiile de aluminiu după ce au fost scoase din vasul de extracție și uscate la greutate constantă. S-a comparat greutatea polimerului care s-a extras (diferența dintre greutatea benzilor cu polimer înainte și după extracție) cu suma cantităților de polimer din cele 10 pahare Berzelius, aflîndu-se astfel cantitatea de polimer care s-a pierdut prin extracție.

Calculul

Pentru fiecare fracțiune se calculează vîscozitatea intrinsecă $[\eta]$ și greutatea moleculară medie vîscozimetrică M cu formulele [2]:

$$[\eta] = \frac{\sqrt{1{,}244\ \eta_{sp}} - 1}{1{,}22\ c};$$

$$M^{0{,}63} = \frac{[\eta]}{5{,}95 \times 10^{-4}}.$$

Avînd greutatea moleculară M, respectiv gradul de polimerizare P al fiecărei fracțiuni, s-au tras curbe de distribuție integrală a gradului de polimerizare conform indicației [3].

Discutarea rezultatelor

Prin metoda descrisă s-au obținut curbele de repartiție a gradului de polimerizare la diferite probe de polivinilalcool. Rezultatele probelor paralele au fost concordante.

Pe baza acestui studiu s-au putut trage concluzii cu privire la influența unora dintre condițiile de preparare și prelucrare a polivinilalcoolului asupra distribuției gradului de polimerizare, și astfel s-au putut stabili mai precis o relație între aceste condiții și comportarea la filare, precum și calitățile fibrelor PVA.

S-au trasat curbele de repartiție a gradelor de polimerizare în funcție de conversia de la polimerizarea

acetatului de vinil și de condițiile de spălare și tratare a polivinilalcoolului.

S-a găsit că, cu cît conversia de la polimerizare este mai scăzută, cu atît fracțiunile cu greutate moleculară scăzută sînt mai mici. Acetatul de vinil a fost purificat în prealabil prin dublă rectificare.

De asemenea, fracțiunile cu greutate moleculară mică scad procentual prin tratarea și spălarea polimerului.

În continuare se dau trei exemple de calcul al curbelor de distribuție moleculară obținute la șarje diferite de polivinilalcool [4, 5].

În tabela 1 și figura 2 sînt redate rezultatele fracționării unui polivinilalcool obținut prin hidroliza unui polivinilacetat de conversie 85%. Gradul de polimerizare mediu al polivinilalcoolului nefracționat a fost de 1 400.

Din tabela 2 și figura 3 rezultă că fracțiunile cu greutăți de polimerizare mici (sub 1 000) constituie circa 20%. În cazul acesta, primele fracțiuni sînt procentual mai mici decît în cazul precedent.

Gradul de polimerizare medie calculat din însumarea gradelor de polimerizare a fracțiunilor este:

$$\sum_{i=1}^{10} P_i \cdot g_i = 1\,367.$$

Tabela 3 și figura 4 cuprind rezultatele fracționării unui polivinilalcool obținut dintr-un polivinilacetat de conversie 58%. Înainte de fracționare, polivinilal-

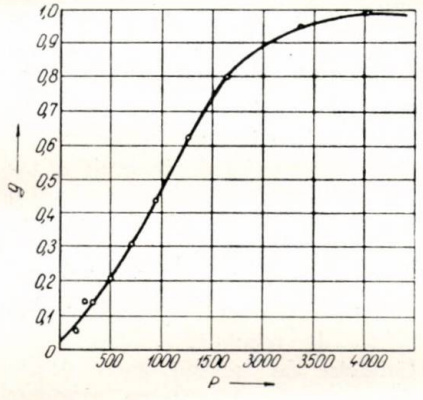


Fig. 2.

Tabela 1

Nr. crt.	Greutatea fracțiunii g	Greutatea fracțiunii %	Greutatea cumulată	Greutatea cumulată corectată	Viscozitatea intrinsecă $[\eta]$	Greutatea moleculară M	Gradul de polimerizare P
1	0,0996	9,70	0,0970	0,0485	0,161	7 050	160
2	0,0739	7,15	0,1685	0,1327	0,248	14 400	327
3	0,0938	9,12	0,2597	0,2141	0,334	22 900	520
4	0,0847	8,17	0,3414	0,3005	0,402	30 800	700
5	0,1791	17,40	0,5154	0,4284	0,473	40 000	900
6	0,2138	21,17	0,7271	0,6212	0,568	55 500	1 260
7	0,1567	15,20	0,8791	0,8031	0,683	72 500	1 650
8	0,0725	7,23	0,9514	0,9152	0,986	133 000	3 020
9	0,0325	3,15	0,9829	0,9671	1,110	154 000	3 500
10	0,0176	1,70	0,9999	0,9914	1,190	177 000	4 010
	1,0242						

polimerizare medie al polivinilalcoolului nefracționat a fost de 1 400.

Se vede că, pentru conversia de 85%, mai mult de 60% din PVA are o greutate moleculară, respectiv un grad de polimerizare sub medie, iar circa 45% din PVA are gradul de polimerizare sub 1 000.

Acest fapt se explică prin ramificările care se formează la polimerizarea acetatului de vinil, ca urmare a reacțiilor de transfer de lanț. Cu cît conversia este mai ridicată, aceste reacții sînt mai numeroase. La hidroliza polivinilacetatului catenele scurte ramificate se rup, formînd macromolecule cu grad de polimerizare mai mic decît cele ale lanțului principal.

Gradul de polimerizare medie calculat din însumarea gradelor de polimerizare ale fracțiunilor este dat de relația:

$$\sum_{i=1}^{10} P_i - g_i = 1\,353,$$

în care:

P_i este gradul de polimerizare al fracțiunii i;

g_i — greutatea fracțiunii i.

Tabela 2 și figura 3 reprezintă fracționarea unei probe de polivinilalcool obținut dintr-un polivinilacetat de conversie 61%. Gra-

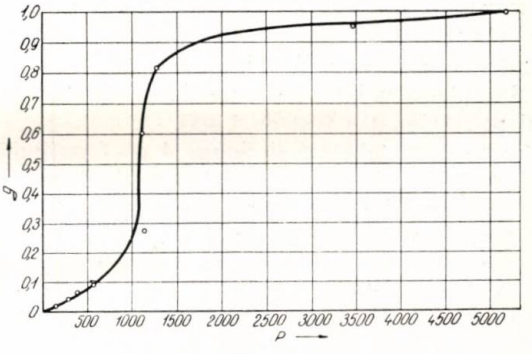


Fig. 3.

Tabela 2

Nr. crt.	Greutatea fracțiunii g	Greutatea fracțiunii %	Greutatea cumulată	Greutatea cumulată corectată	Viscozitatea intrinsecă $[\eta]$	Greutatea moleculară M	Gradul de polimerizare P
1	0,0307	2,72	0,0272	0,0136	0,146	6 150	140
2	0,0326	2,95	0,0567	0,0419	0,231	13 200	300
3	0,0136	1,20	0,0687	0,0627	0,284	18 200	415
4	0,0227	2,05	0,0892	0,0769	0,375	27 000	617
5	0,4142	37,50	0,4642	0,2767	0,542	51 500	1 170
6	0,3143	28,43	0,7485	0,6063	0,530	49 500	1 120
7	0,1684	15,20	0,9005	0,8245	0,595	57 000	1 300
8	0,0783	7,15	0,9720	0,9362	1,110	154 000	3 500
9	0,0192	1,72	0,9892	0,9805	1,270	190 000	4 320
10	0,0118	1,07	0,9999	0,9945	1,430	228 000	5 200
	1,1058						

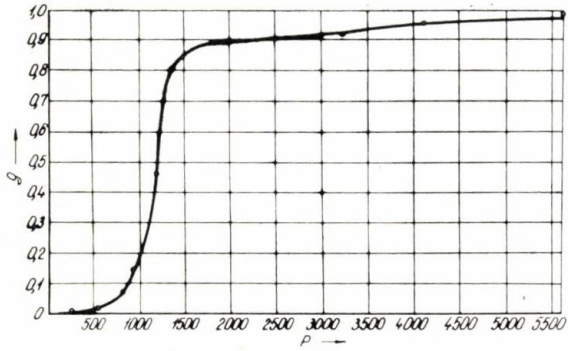


Fig. 4.

Tabela 3

Nr. crt.	Greutatea fracțiunii		Greutatea cumulată	Greutatea cumulată corectată	Vîscozitatea intrinsecă $[\eta]$	Greutatea moleculară M	Gradul de polimerizare P
	g	%					
1	0	0	0	0	0	0	0
2	0,0070	0,70	0,0070	0,0035	0,222	11 900	270
3	0,0226	2,14	0,0284	0,0177	0,342	23 800	540
4	0,0645	6,12	0,0896	0,0590	0,441	36 300	825
5	0,1071	10,17	0,1913	0,1404	0,488	42 700	970
6	0,5430	54,28	0,7341	0,4627	0,568	53 200	1 210
7	0,1762	16,72	0,9013	0,8177	0,609	59 400	1 350
8	0,0578	5,48	0,9561	0,9287	1,080	143 000	3 260
9	0,0226	2,14	0,9775	0,9668	1,240	181 000	4 120
10	0,0375	2,25	1,000	0,9888	1,490	251 000	5 700
	1,0383						

coolul a fost tratat termic și spălat în modul următor: polimerul a fost încălzit la 120°C timp de 30 min și apoi spălat la 20°C timp de 30 min cu apă la un raport apă/PVA = 20/1 [6].

Gradul de polimerizare mediu al polivinilalcoolului nefracționat a fost de 1 400.

Se vede din tabela 3 și figura 4 că fracțiunile cu grad de polimerizare sub 1 000 reprezintă mai puțin de 20%, iar primele fracțiuni au gradele de polimerizare mai mari sau sînt procentual mai mici decît fracțiunile respective din exemplul anterior (tabela 2, fig. 3). Gradul de polimerizare mediu calculat din măsurarea gradelor de polimerizare a fracțiunilor este de:

$$\sum_{i=1}^{10} P_i \cdot g_i = 1\,442.$$

Concluzii

S-a pus la punct o metodă directă de fracționare a polivinilalcoolului. Aceasta prezintă avantaje net superioare metodei indirecte, care pornește de la polivinilalcoolul reacetilat, anume este mult mai rapidă și mai exactă, evitîndu-se faza de acetilare, care complică procedeul atît ca durată cît și ca precizie, deoarece prin acetilare s-ar putea ca moleculele cu greutate moleculară mică să rămînă în soluție. Metoda directă este mult mai aptă pentru determinări curente în serie.

Probele paralele și înrudite au arătat o bună reproductibilitate, permițînd ca, pe baza rezultatelor, să se tragă anumite concluzii cu privire la influența metodelor de preparare a polimerului și asupra curbelor de distribuție moleculară a polivinilalcoolului.

Astfel, s-a văzut că distribuția greutății moleculare a polivinilalcoolului se îmbunătățește cu scăderea conversiei de la polimerizarea acetatului de vinil, precum și prin tratarea termică și spălarea polivinilalcoolului.

Metoda folosită de determinare a distribuției greutății moleculare dă rezultate satisfăcătoare. Gradele de polimerizare medie calculate din însumarea gradelor de polimerizare a fracțiunilor sînt destul de apropiate de acelea determinate la polimerul nefracționat, ceea ce arată că, practic, prin fracționare nu au loc degradări și nici pierderi de material.

Bibliografie

1. Fuchs, O. În: Makromol. Chemie **5**, nr. 3, 1950, p. 245.
2. Beresniewicz, A. J. În: Polymer Sci. **35**, nr. 129, mart. 1959, p. 321–333.
3. Allen, P. W. Techniques of Polymer Characterization, London, 1959.
4. Alexandru, L. și Opriș, M. În: Rev. Chim. **12**, nr. 5, mai 1961, p. 287–289.
5. Alexandru, L. și Butaciu, F. În: Rev. Chim. **13**, nr. 2, febr. 1962, p. 80–83.
6. Butaciu, F. și Alexandru, L. În: Rev. Chim. **14**, nr. 10, oct. 1963, p. 596.

Observații: La executarea lucrărilor de laborator pentru probele de fracționare a contribuit tov. L. Tanco, ICECHIM.

O nouă metodă de laborator pentru prepararea acidului 2-metil-4-clor-fenoxiacetic pur

P. Buchwald și A. Kövendi

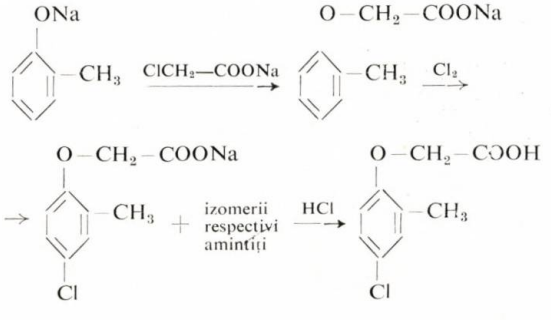
Pentru stabilirea activității unor substanțe preparate de autori, de tipul acizilor ariloxiacetici substituiți în nucleu în poziția 2 cu grupa C_2H_5—, analoge cu ierbicide folosite curent în practica agricolă, s-a ales ca etalon acidul 2-metil-4-clor-fenoxiacetic.

Deoarece produsele comerciale cunoscute sub diferite denumiri, ca: 2M-4C, Hedonal M, M.C.P.A. etc. conțin în proporție de numai 80% această substanță activă, autorii au încercat să găsească o metodă de preparare a produsului pur ca atare.

Din studiul literaturii de specialitate rezultă că metodele de preparare existente duc la obținerea unor produși neunitari, care conțin, pe lîngă produsul activ, acidul 2-metil-4-clor-fenoxiacetic și alte substanțe cu activitate redusă sau inactive, ca, de exemplu: acizii 2-metil-, 2-metil-6-clor-, 2-metil-4,6-diclor-fenoxiacetici. Aceste preparate corespund însă scopului practic urmărit în combaterea buruienilor.

Aceste procedee urmează în general două căi de sinteză:

I. Acidul 2-metil-4-clor-fenoxiacetic se prepară prin cuplarea ortocrezolatului de sodiu cu sarea de sodiu a acidului monocloracetic, care, ulterior, este clorurat cu diferiți agenți de clorurare, conform schemei:



Patentele care folosesc această metodă diferă numai prin folosirea diverșilor agenți de clorurare sau prin modificarea condițiilor de reacție (catalizator, temperatură, *p*H etc.).

Astfel, clorurarea acidului 2-metilfenoxiacetic se poate realiza pe mai multe căi:

— cu NaOCl în soluția de acid clorhidric [1];

— prin clorurarea directă în prezența catalizatorului de $AlCl_3$, în soluție de acid formic, acetic, propionic sau butiric [2];

— cu clor activ preparat din $NaClO_3$ + HCl [3];

— prin clorurarea directă în soluție de 1,2-dicloropropan în prezența catalizatorului de iod metalic [4];

— prin clorurare directă la *p*H=4—5, menținut prin adăugarea simultană a unui agent de neutralizare [5];

— prin clorurare în soluție de $C_2H_2Cl_4$, cu clor la 20°C sau cu SO_2Cl_2 la 60—100°C [6];

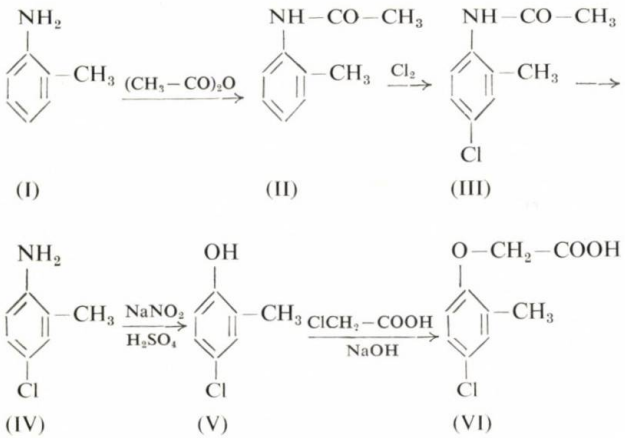
— prin clorurare la *p*H mai scăzut decît 8 [7].

Dintre acestea numai clorurarea în soluție de $C_2H_2Cl_4$ cu SO_2Cl_2 [6] duce la o substanță cu punct de topire de 117—118°C.

II. O a doua metodă generală se bazează pe clorurarea ortocrezolului care este ulterior cuplat cu acid monocloracetic în prezență de NaOH. La clorurare apar, pe lîngă produsul principal, 2-metil-4-clor-fenolul și izomerii inactivi, cum sînt: 2-metil-6-clor-fenolul și 2-metil-4,6-diclor-fenolul [8—10]. Pentru obținerea 2-metil-4-clor-fenolului pur din amestecul de izomeri se folosește cromatografia pe coloană [11] sau distilarea fracționată repetată [12].

În experiențele efectuate pentru prepararea acidului 2-metil-4-clor-fenoxiacetic autorii au pornit de la *o*-toluidină acetilată, care a fost supusă clorurării în soluție de acid acetic, obținînd 2-metil-4-clor-acetanilida. În acest caz efectul de conjugare pozitivă (+*E*) al grupei acetilamino-, care determină orien-

tarea cu predilecție în poziția para, este mult mai hotărîtor decît efectul + *I* al grupării —OH și —O—CH_2COOH [13—14]. În aceste condiții s-a obținut 2-metil-4-clor-acetanilidă pură lipsită de alți izomeri. Prin hidroliza grupării acetilamino-, grupa amino se tansformă în grupare fenolică, care, apoi, este cuplată cu acidul monocloracetic în prezența hidroxidului de sodiu, conform schemei:



Pe această cale acidul 2-metil-4-clor-fenoxiacetic a fost obținut în stare pură cu un punct de topire de 119,5—120°C.

Partea experimentală

Prepararea 2-metil-4-clor-acetanilidei (III)

Într-un balon de 750 ml cu trei gîturi se agită timp de 30 min amestecul format din: 107 g (1 mol) *o*-toluidină (*N*-acetil p.t.=110°C), 110 ml (1,1 mol anhidridă acetică și 100 ml acid acetic. Se introduce clor la 20°C corespunzător unui mol (71—72 g), menținînd temperatura prin răcire exterioară. Reacția durează circa o oră. Se agită în continuare timp de o oră la temperatura camerei, pentru perfectarea reacției. Amestecul se toarnă apoi în 3 l apă rece, care conține 5—10 g bisulfit de sodiu, pentru consumarea eventualului clor nereacționat. 2-metil-4-clor-acetanilida (III) precipită sub formă de cristale albe. Se filtrează și se spală de trei ori cu cîte 150 ml apă rece.

Prepararea 2-metil-4-clor-anilinei (IV)

Produsul brut rezultat se dizolvă în 250 ml alcool etilic și 250 ml HCl concentrat, și sub agitare continuă se refluxează timp de trei ore. La răcire se depun cristale de clorhidrat al aminei. Se filtrează și se spală de trei ori cu cîte 150 ml acid clorhidric 1:1. Clorhidratul se tratează cu 150 g NaOH în 500 ml apă. 2-metil-4-clor-anilina separată sub formă de ulei se extrage cu benzen. După îndepărtarea solventului, 2-metil-4-clor-anilina (IV) distilă la 91—93°C/1,5 mm. *N*-acetil derivatul are p.t.=140°C, după [15] 140°C.

Randamentul este de 86 g, 61% raportat la *o*-toluidină.

Prepararea 2-metil-4-clor-fenolului (V)

Într-o soluție de 112 ml H_2SO_4 concentrat în 500 ml apă conținută într-un balon cu trei gîturi, prevăzut cu termometru, agitator și pîlnie de picurare se adaugă, sub agitare energică, 70,5 g (0,5 moli) 2-metil-4-clor-anilină. Sulfatul aminei formează o suspensie fină. Amestecul de reacție se răcește cu gheață și sare la 0°C. Se adaugă treptat o soluție de 35 g $NaNO_2$ în 70 ml apă, menținînd temperatura între 0 și 5°C circa 20 min. La sfîrșitul reacției, soluția devine limpede. Se continuă agitarea încă 5 min, pentru perfectare.

Paralel se montează un balon cu patru gîturi, prevăzut cu un refrigerent de distilare, pîlnie de picurare, termometru și dispozitiv pentru barbotare de vapori. Se introduce în balon soluția formată din 400 ml acid sulfuric concentrat și 250 ml apă și se încălzește la 160°C. Se adaugă treptat prin pîlnia de picurare soluția sării de diazoniu, în așa fel încît temperatura să nu scadă sub 150°C. Simultan se barbotează vapori care antrenează fenolul format. Acesta se adună în vasul colector sub forma unui ulei de culoare verzuie. Adăugarea durează circa 2,5 ore, după care se continuă antrenarea cu vapori pînă ce lichidul distilat devine limpede. Fenolul se extrage cu benzen și se supune distilării.

Punctul de fierbere este de 86,5—88°C/2 mm. Produsul (V) se prezintă sub formă de cristale albe aciculare cu p.t.=50°C din eter de petrol, după [16] 49°C.

Randamentul este de 57 g, 80% față de 2-metil-4-clor-anilină.

Prepararea acidului 2-metil-4-clor-fenoxiacetic (VI)

Se amestecă o soluție rece de 22 g NaOH în 100 ml apă cu 21 g (0,21 moli) acid monocloracetic. Se adaugă 28,4 g (0,2 moli) 2-metil-4-clor-fenol și se refluxează la 103°C, timp de șase ore. După răcire se depun cristalele sării de sodiu a acidului 2-metil-4-clor-fenoxiacetic. Se acidulează cu HCl pînă la *p*H=1, și acidul pus în libertate se extrage cu benzen. Din soluția benzenică acidul este extras cu soluție saturată de bicarbonat, din care acidul este pus în libertate prin acidulare cu HCl pînă la *p*H puternic acid. Acidul 2-metil-4-clor-fenoxiacetic (VI) sub formă de cristale albe se recristalizează după filtrare din acid acetic 30% (p.t.=119,5—120°C).

Randamentul este de 68%.

Analiză: după dozarea acidității 100%; clor %: calculat 17,68; găsit 17,6.

Folosind această metodă au fost sintetizate o serie de substanțe analoge pornind de la amino-etilbenzen cu eventuale proprietăți de regulator de creștere a plantelor. Analogul cel mai apropiat este acidul 2-etil-4-clor-fenoxiacetic. Constantele fizice ale intermediarilor sînt următoarele:

2-etil-anilină (VII) p.f. = 111—112°C/22 mm.

2-etil-acetanilidă (VIII) p.t.=113—114°C, după [17] 111—112°C.

2-etil-4-cloranilină (IX) cu 70% randament din produsul (VIII) p.f.=113—114°C/6 mm. Derivatul *N*-acetil are p.t.=138—139°C, după [18] 136—137°C.

2-etil-4-clor-fenol (X) cu 58% randament din produsul (IX) p.f. = 123–124°C/19 mm.

Analiză: clor %: calculat 22,64; găsit 22,4.

Acid 2-etil-4-clor-fenoxiacetic (XI) cu 68% randament din produsul (X); p.t.=115°C din alcool 50%.

Analiză: după dozarea acidității 99,2%; clor %: calculat 16,51; găsit 16,4.*

Despre celelalte substanțe preparate din amino-etil-benzen (izomeri orto, meta, para) se va relata într-un articol viitor.

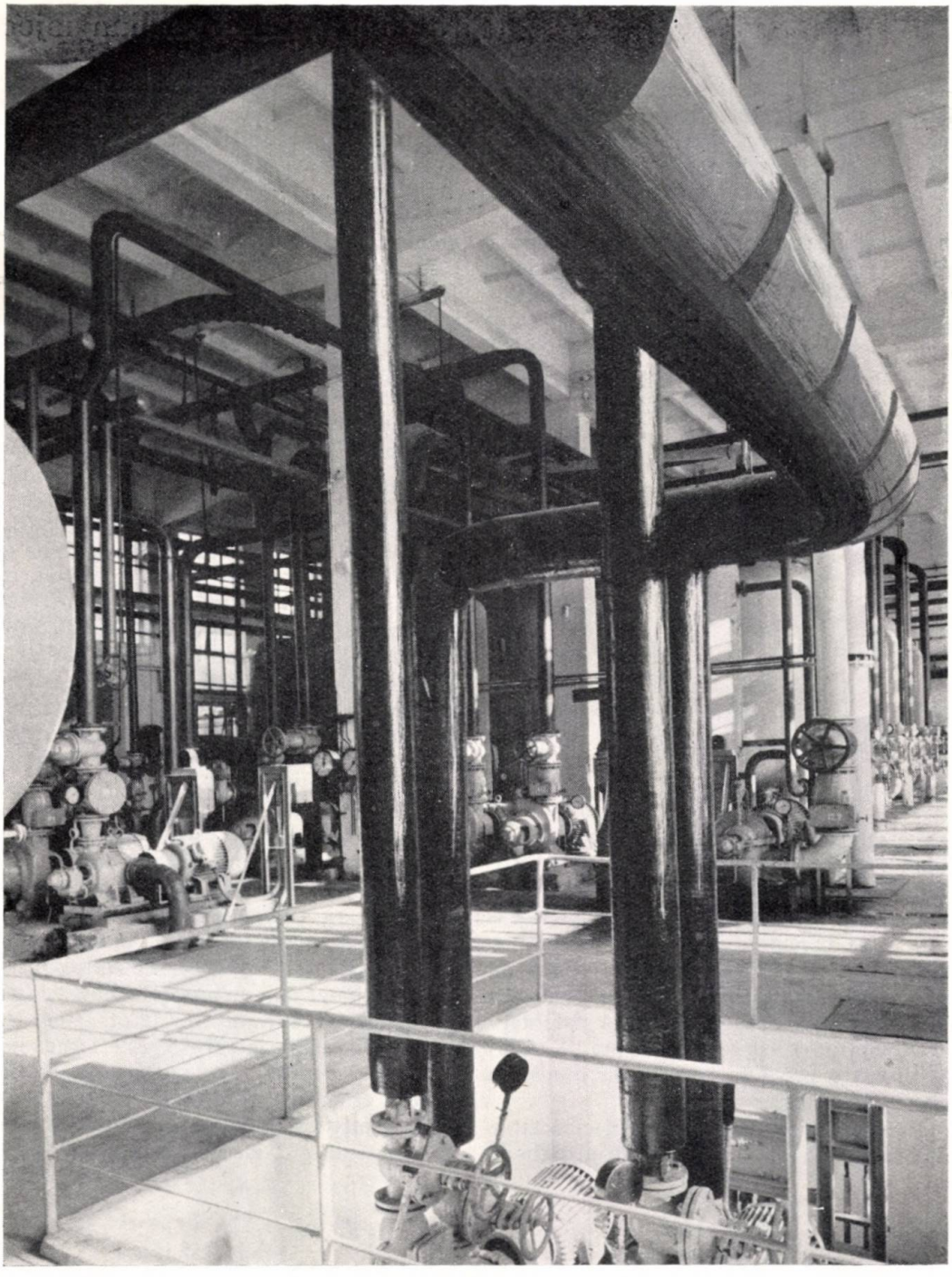
Institutul de cercetări chimico-farmaceutice Cluj

* Analizele au fost efectuate de M. Herman și I. Rusu.

Bibliografie

1. Patent austriac 193370; Chem. Zentr. 1 584, 1959.
2. Patent american 2774788; Chem. Zentr. 4 326, 1958.
3. Eckstein, Z. În: Roczniki Chem. **30**, 1956, p. 627–632.
4. Patent american 2740810; Chem. Zentr. 250, 1957.
5. Patent francez 1116226; Chem. Zentr. 270, 1957.
6. Patent englez 744475; Chem. Zentr. 14 168, 1956.
7. Patent englez 688659; Chem. Zentr. 175, 1954.
8. Patent american 2637639; Chem. Zentr. 7 964, 1954.
9. Patent suedez 134720; Chem. Zentr. 8 655, 1954.
10. Pantent austriac 174606; Chem. Zentr. 1 118, 1954.
11. Freemann, F., Gardner, K. și Pound, D. W. În: J. Appl. Chem. nr. 3, mart. 1953 p. 160–164.
12. Patent american 2659759; Chem. Zentr. 926, 1955.
13. Holeman, A. F. În: Chem. Rev. **1**, 1925, p. 218.
14. Ingold, C. K. În: Ann. Repts. on Progress Chem. (Chem. Soc. London) **23**, 1926, p. 140.
15. Beilstein, F. și Kuhlberg, A. În: Liebigs Ann. Chem. **81**, 1870, p. 156.
16. Datta, R. L. și Mitter, H. K. În: J. Am. Chem. Soc. **41**, 1919, p. 2 033.
17. * * * Dictionary of organic compounds. London, 1946.
18. Patent maghiar 143823; Chem. Zentr. 7 699, 1962.

Un aspect de la Uzina de produse sodice-Govora – hala mașinilor.

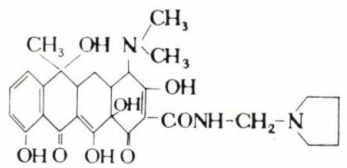


Al. Sauciuc, J. Sauciuc, Rada Dăneț și M. Rusan

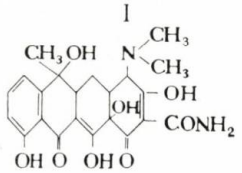
CONTRIBUȚII LA OBȚINEREA SOLVOCILINULUI

(Pirolidinometiltetraciclină injectabilă)

Antibioticele din familia tetraciclinei (II) au o mare utilizare, datorită spectrului antimicrobian larg, precum și toxicității lor scăzute. Deoarece administrarea orală este uneori însoțită de tulburări gastrointestinale, în scopul realizării de concentrații sanguine ridicate, în cazurile care o cer, s-au făcut încercări pentru găsirea unor forme medicamentoase administrabile parenteral (i.m. și i.v.). Rezultate bune s-au obținut doar cu un produs de semisinteză, pirolidinometiltetraciclina (I) (PMT) [1], care, condiționată cu diferiți adjuvanți, este cunoscută sub denumirea de Solvocilin (produse similare străine sînt: Reverin, Syntetrin [2] etc.).



I



II

Superioritatea acestei forme medicamentoase constă în solubilitatea foarte mare în apă, la *p*H diferit [1], eliminîndu-se astfel dezavantajul tetraciclinelor ca atare, care, administrate parenteral, creează serioase dificultăți în urma precipitării la *p*H-ul țesuturilor. Spectrul antimicrobian și toxicitatea tetraciclinei nu sînt influențate de această modificare a structurii chimice [3, 4]. PMT are însă dezavantajul stabilității reduse în prezența umidității și oxigenului [1, 5, 6] fiind astfel necesare precauții speciale la preparare [7], conservare și utilizare.

Lucrarea de față prezintă o parte din cercetările efectuate în cadrul serviciului de cercetări al Fabricii de antibiotice—Iași, în scopul elaborării unui proces tehnologic de obținere a acestui produs. Orientarea generală a lucrărilor a fost spre soluții ușor industrializabile și avîndu-se în vedere baza de materii prime indigene.

Inițial s-a încercat obținerea produsului prin aminometilarea tetraciclinei în cataliză acidă, așa cum indică majoritatea literaturii de specialitate [1, 8, 9]. Calea aceasta a fost abandonată, deoarece se obțineau produși toxici, iar pentru purificarea lor nu s-au găsit căi avantajoase.

În lucrările ulterioare, aminometilarea s-a efectuat cu succes în cataliză slab alcalină [5]. Produșii obținuți aveau indici farmacologici buni, iar la examinarea cromatografică și electroforetică pe hîrtie au fost găsiți identici cu produsul străin Reverin [10].

S-a elaborat un proces tehnologic (procesul *A*) în care PMT rezulta sub formă de bază și apoi era condiționată cu adjuvanți. În condițiile tehnice din fabrică nu s-a reușit reducerea umidității sub 0,7%. La verificarea stabilității în timp s-a constatat că în decurs de 12 luni produsul suferă o parțială degradare înregistrîndu-se o inactivare de 25% și modificarea indicilor farmacologici, în special o creștere pronunțată a efectului hipotensiv. Această degradare era consecința umidității remanente (la produsul examinat era de 0,9%).

Deoarece PMT în soluții are stabilitatea maximă la *p*H-uri slab acide [1] părea rațional ca sarea PMT cu un acid (de exemplu citratul de PMT) să fie mult mai puțin sensibilă la acțiunea umidității remanente. În cazul sării, contactul PMT—acid citric este incomparabil mai intim (la scară moleculară) decît în cazul amestecării mecanice. Pe această bază s-a studiat și elaborat un nou proces tehnologic (procesul *B*), în care acidul citric necesar, printre altele, tamponării soluției injectabile la *p*H ~ 5, este legat sub formă de sare: citrat de PMT. La verificarea stabilității în timp a unui asemenea produs, cu umiditatea de 0,95%, s-a constatat că în decurs de 12 luni degradarea este mai mică de 2%, iar indicii farmacologici nu suferă

modificări sesizabile, dovedindu-se astfel că ipoteza de lucru a fost justă.

Pentru rezolvarea completă a problemei, au mai fost cercetate și o serie de aspecte legate de formula medicamentului (adjuvanții necesari).

În literatura de specialitate referitoare la tetraciclinele injectabile [11, 12]) se indică necesitatea următorilor adjuvanți:

— o sursă de ioni de magneziu, care ar reduce efectul ușor hipotensiv al antibioticului, iar în cazul administrării i. m. ar reduce iritabilitatea țesuturilor;

— o sursă de ioni care favorizează absorbția antibioticului, recomandîndu-se hidroxiacizi, ca: citric, ascorbic, gluconic etc.;

— un anestezic local pentru produse destinate administrării i.m.

De aceste recomandări s-a ținut seama la încercarea diferitelor variante ale formulei medicamentului.

Cele două procese elaborate constau în linii mari din:

— prepararea hidroximetilpirolidinei (HMP);

— prepararea soluției de tetraciclină;

— condensarea tetraciclinei cu HMP;

— izolarea PMT, ca bază în procesul *A* sau ca citrat în procesul *B*;

— condiționarea, pentru obținerea produsului finit.

Parametrii proceselor au fost stabiliți prin cercetările prezentate în continuare.

Rezultate experimentale

Prepararea HMP

Hidroximetilpirolidina s-a preparat, după indicațiile lui H e n r y [13], prin introducerea pirolidinei în aldehidă formică și separare prin tratare cu carbonat de potasiu. PMT obținută cu HMP preparată din cantități echimolare de pirolidină și aldehidă formică, așa cum recomandă H e n r y, prezentau o stabilitate redusă, precum și un accentuat efect hipertensiv, urmat de inhibarea sensibilității animalului la histamină. Administrarea unei soluții diluate de pirolidină animalului a dat aceleași fenomene, ceea ce a permis să se presupună că PMT respectivă conținea și pirolidină nereacționată. S-a preparat sarea de pirolidină a tetraciclinei, care în cîteva zile s-a colorat intens în brun prin degradare, stabilindu-se astfel că PMT conținea pirolidină. S-a remediat acest fenomen, preparîndu-se HMP cu un exces mare (2 moli) de aldehidă formică. PMT obținută cu această HMP prezenta indici farmacologici normali.

Prepararea HMP la temperaturi între 18 și 35°C nu pare să influențeze sensibil calitatea PMT.

Cantitatea de carbonat de potasiu necesară separării complete a HMP s-a găsit a fi de 1,1 g pentru 1 ml aldehidă formică luată în lucru.

Volumul de HMP echivalent s-a găsit de 1,42 ml (valoarea medie a cinci determinări) pentru 1 ml pirolidină introdusă în reacție.

Prepararea soluției de tetraciclină

Condensarea HMP cu tetraciclina s-a dovedit că are loc deosebit de ușor într-o gamă largă de solvenți organici, criteriile de triere fiind în special accesibilitatea lor, posibilitatea separării PMT formate, precum și posibilitatea îndepărtării urmelor de solvenți din produs. Au fost încercați o serie de solvenți pentru tetraciclina liberă de apă [14, 15, 16], printre care metanolul, etanolul, *n*-butanolul, acetatul de *n*-butil, eterul etilic, cloroformul și amestecuri între ei. Au fost aleși cloroformul pentru procesul *A* și amestecul *n*-butanol-metanol (4:1 v/v) pentru procesul *B*.

Tabela 1

USCAREA TETRACICLINEI ÎN CURENT DE AER CALD

Nr. probei	g/dm²	Durata uscării, h	Umiditatea, %		Observații
			inițială	finală	
1	30	5	17	3,9	acoperit cu sită textilă
2	11,5	8	17	1,5	
3	35	6	18	2,1	

A fost studiată apoi îndepărtarea apei de cristalizare din tetraciclina hidrat (hexahidratul tetraciclinei obținut industrial nu este solubil în majoritatea solvenților organici), deoarece aplicarea la scară industrială a deshidratării în vid s-a dovedit dificilă. A fost experimentată uscarea în curent de aer cald. Experiențele s-au efectuat într-un uscător de laborator cu posibilitatea reglării temperaturii curentului de aer. În experiențele prezentate în tabela 1 temperatura aerului era de 60°C.

Tetraciclina astfel obținută este integral solubilă în solvenții aleși, realizîndu-se ușor concentrații de 60—80 g/l în cloroform și de 20—25 g/l în amestecul butanol-metanol, prin agitare 15—30 min, la temperatura de 20—25°C. S-a evitat încălzirea, cînd se pot realiza concentrații mai mari, pentru a preveni degradarea produsului (epimerizarea este favorizată de solvenți și de creșterea temperaturii [17]).

Condensarea tetraciclinei cu HMP

Operația se realizează prin picurarea HMP diluate cu 10 volume solvent, în soluția de tetraciclină agitată.

Efectuîndu-se probe cu cantități de HMP de 90, 100 și 110% din cantitatea calculată stoechiometric, nu s-au constatat diferențe în caracteristicile produșilor obținuți.

Influența temperaturii asupra condensării nu pare a fi prea importantă. S-au constatat deosebiri mici doar în privința efectului hipotensiv, afară de PMT obținută la temperatură mai ridicată, care avea și o culoare mai închisă. Din datele tabelei 2 rezultă că temperaturi de 20—28°C par a fi optime.

Durata necesară unei condensări complete a fost determinată examinîndu-se produșii izolați după diferite intervale de timp de la adăugarea HMP. La durate mici indicii farmacologici nu sînt influențați sensibil, în schimb solubilitatea este afectată. În tabela 3 se prezintă date obținute cu citrat de PMT. La probele *1* și *2* solubilizarea completă se produce după 20, respectiv 10 min. Se consideră o oră durata minimă necesară completei condensări.

Tabela 2

EFECTUL TEMPERATURII LA CONDENSARE

Nr. probei	Temperatura de lucru, °C	Efect hipotensiv	Observații
1	0—5	++	
2	5—12	++	
3	20—28	+	
4	50—60	++	culoare mai închisă

Notă: + Efect hipotensiv mai mic decît cel dat de 0,05 γ-histamină
++ Efect hipotensiv între cele date de 0,05 și 0,1 γ-histamină

Tabela 3

EFECTUL DURATEI CONDENSĂRII ASUPRA SOLUBILITĂȚII

Nr. probei	Durata condensării, min.	Aspectul soluțiilor de 250 mg/ml	
		imediat	după 20 ore
1	15	tulbure; în 20 min clară	limpede
2	30	tulbure; în 10 min clară	limpede
3	60	limpede	limpede
4	120	limpede	limpede

Izolarea PMT

Din unii solvenți (butanol, acetat de butil) PMT precipită în timpul operației de condensare, dar îndepărtarea completă a urmelor de solvenți nu a fost posibilă, motiv pentru care în procesul *A* s-a ales ca solvent cloroformul. PMT este foarte solubilă în acest solvent (se pot realiza concentrații de 200 g/l), precipitarea produsului de condensare realizîndu-se prin adăugare de eter de petrol sau eter etilic, care asigură un randament aproape cantitativ (95%).

În cazul procesului *B*, produsul de condensare se izolează după transformarea în citrat (prin adăugarea de soluție de acid citric). Citratul PMT pierde relativ ușor solventul reținut. Cloroformul nu s-a putut folosi în acest proces, deoarece și citratul PMT este foarte solubil în acest solvent.

Cantitatea de acid citric utilizată la separarea produsului de reacție s-a găsit că poate varia în limite destul de largi, fără ca randamentul operației să fie sensibil influențat. Cantități diferite de acid citric legate de PMT duc la variații în conținutul miligramic (γ—PMT/mg) și la variații ale *p*H-ului soluțiilor apoase. Datele din tabela 4 sînt concludente.

Tabela 4

EFECTUL ACIDULUI CITRIC ASUPRA RANDAMENTULUI PRECIPITĂRII ȘI ASUPRA *p*H-ului SOLUȚIEI APOASE (MEDIA A CÎTE DOUĂ EXPERIENȚE)

Nr. probei	Acid citric adăugat (g pentru 1 g tetraciclină supusă condensării)	*p*H soluție apoasă (40 mg/ml)	γ, PMT/mg	Randament, %
1	0,25	4,67	780	71,5
2	0,50	4,07	757	74
3	1,0	3,82	736	69

Condiționarea

Filtrarea, uscarea și amestecarea cu adjuvanți ridică doar problema protejării împotriva umidității și impurificării cu particule mecanice. Datorită stabilității reduse a produsului, se recomandă lucrul în atmosferă de gaz inert și uscarea la temperaturi de maximum 50°C.

Sterilitatea produsului se asigură prin lucru în încăpere sterilă și o sterilizare suplimentară cu vapori uscați de aldehidă formică. Experiențele efectuate arată că această sterilizare nu influențează indicii farmacologici ai produsului.

PMT bază acumulează electricitate statică, creînd dificultăți la dozarea în flacoane, în timp ce citratul nu dă decît în foarte mică măsură acest fenomen.

Efectul adjuvanților asupra indicilor farmacologici

Au fost urmărite, în special, toleranța toxică, toleranța locală la administrarea subcutanată (pe șoarece), la administrare i.m. (pe iepure), efectul hipotensiv (pe pisică) și concentrația în sînge după administrarea i.m. (pe cîine).

În afară de produșii obținuți prin aminometilarea tetraciclinei în cataliză acidă, care erau toxici (la doze conform normelor pentru tetracicline injectabile), nu s-au mai înregistrat produși necorespunzători la această probă.

Tabela 5

COMPOZIȚIA, ÎN PĂRȚI GREUTATE, A DIFERITELOR AMESTECURI

Amestec nr.	Componenți						
	tetraciclină HCl	PMT	clorură de Mg hexahidr.	gluconat de Mg	acid citric	acid ascorbic	novocaină
1	1	—	—	—	—	—	—
2	1	—	1	—	—	2,5	0,4
3	1	—	—	1,25	0,1	—	0,4
4	1	—	—	1,25	—	0,1	0,4
5	—	1,1	—	—	—	—	—
6	—	1,1	—	—	—	0,1	—
7	—	1,1	—	0,5	0,04	—	0,16
8	—	1,1	—	0,5	—	0,04	0,16
9	—	1,1	—	—	0,04	—	0,16
10	—	1,1	—	1,9	0,08	—	—
11	—	1,1	—	1,6	0,4	—	—
12	—	1,1	—	1,6	—	0,4	—
13	—	1,1	—	1,9	0,4	—	0,16

Pentru probele de toleranță locală au fost încercate amestecurile prezentate în tabela 5. Amestecurile cu tetraciclină, realizate pe baza literaturii de specialitate [11, 12], au constituit martori în unele probe.

Pe șoareci s-a administrat cîte 0,1 ml soluție conținînd tetraciclina în concentrație de 1% sau PMT în concentrație de 1,1%, iar pe iepuri cîte 0,5 ml soluție de tetraciclină 0,6% sau PMT 1,75%. Din motive de tehnică de lucru, concentrațiile soluțiilor administrate erau de circa 70 de ori mai mici decît la administrarea pe om.

Rezultatul examinării vizuale a șoarecilor este prezentat în tabela 6, iar rezultatul examinării histopatologice a fragmentului de mușchi, în tabela 7

Tabela 6

TOLERANȚĂ LOCALĂ LA ADMINISTRAREA SUBCUTANATĂ

Animale	Amestec încercat										
	1	*2*	*4*	*5*	*6*	*7*	*8*	*9*	*10*	*11*	*12*
Normale	2	—	2	8	5	5	5	6	8	7	8
Cu leziuni ușoare	4	4	2	3	—	—	—	—	—	1	1
Cu leziuni grave	—	2	2	1	—	—	—	—	—	—	—

Tabela 7

TOLERANȚĂ LOCALĂ LA ADMINISTRARE i.m.

Animale	Amestec încercat					
	1	*3*	*4*	*5*	*7*	*8*
Normale	1	1	—	2	1	1
Cu leziuni ușoare	—	—	—	—	1	1
Cu leziuni grave	1	2	3	—	—	—

Tabela 8

CONCENTRAȚIA ÎN SÎNGE A PMT DUPĂ ADMINISTRARE i.m.

(Determinări microbiologice, față de standard tetraciclină; rezultate exprimate în γ-tetraciclină clorhidrat)

Timpul de la administrare, h	Concentrația în ser, γ/ml								
	amestec *9*			amestec *7*			amestec *13*		
	câinele		val. medie	câinele		val. medie	câinele		val. medie
	1	2		3	4		5	6	
2	1,28	1,28	1,28	2,56	2,56	2,56	2,56	1,28	1,92
4	1,28	1,28	1,28	2,56	5,12	3,84	2,56	5,12	3,84
6	0,64	1,28	0,96	2,56	5,12	3,84	5,12	1,28	3,20
24	0,16	0,16	0,16	0,64	0,32	0,48	0,64	0,64	0,64

(examenul histopatologic a fost efectuat de prof. S. Brătianu, Laboratorul de anatomie patologică, Institutul de medicină — Iași).

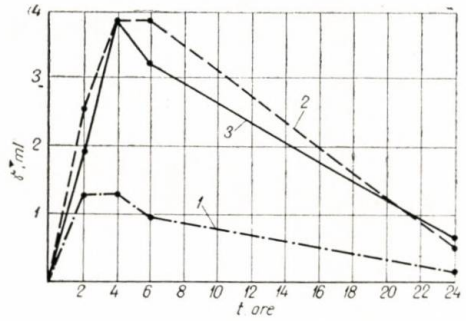


Fig. 1. Concentrația PMT în sînge (adm. i.m.):
1 — amestec *9*; *2* — amestec *7*; *3* — amestec *13*.

Se constată din aceste rezultate că la amestecurile cu PMT nu apar leziuni grave, iar frecvența leziunilor ușoare este mult mai scăzută decît la amestecurile cu tetraciclină, în acord cu literatura de specialitate [4, 18].

Rezultatul determinării concentrației antibioticului în sînge (după administrare la cîini, i. m., a unor cantități de amestec echivalente cu 4,4 mg PMT/kg corp) este prezentat în tabela 8 și figura 1. Efectul favorabil al gluconatului de magneziu asupra absorbției antibioticului este evident. Se constată de asemenea că la 24 de ore de la administrare, concentrația în sînge este încă la nivel terapeutic, în acord cu datele din literatura de specialitate [18, 19].

Influența favorabilă a gluconatului de magneziu asupra efectului hipotensiv al PMT (ca de altfel și al tetraciclinei [4]) rezultă din datele tabelei 9, în care se prezintă rezultatele obținute pe două animale.

Pe baza acestor rezultate s-a stabilit ca produsul destinat administrării i.m. să aibă compoziția amestecului *13*, iar cel pentru administrări i.v., aceeași compoziție, mai puțin novocaină.

Au mai fost efectuate probe cu xilină (în loc de novocaină), rezultatele fiind asemănătoare.

Stabilitatea în timp a produsului

Probe efectuate cu PMT bază au arătat că prezența umidității duce la rapidă degradare, însoțită de o creștere importantă a efectului hipotensiv, în timp ce PMT citrat este mult mai stabil. Degradarea este însoțită și de modificarea spectrului de absorbție în u.v. [20]. Dacă la produși proaspăt preparați, raportul între extincțiile de la $\lambda = 268$ și 356 mμ era de 1,20—1,30, la produșii parțial degradați acest raport era deosebit de crescut, ajungînd la o probă prezentată în tabela 10 la valoarea 1,72. Rezultatele deosebit de concludente din această tabelă s-au obținut prin examinarea unor produse condiționate, după 12 luni de păstrare la temperatura ambiantă. Inactivarea s-a determinat prin dozare spectrofoto-

Tabela 9

INFLUENȚA GLUCONATULUI DE MAGNEZIU ASUPRA EFECTULUI HIPOTENSIV

Nr. probei	Gluconat de magneziu (părți față PMT)	Raport între depresiunea dată de amestec și cea dată de 0,1 γ-histamină	
		animal 1	animal 2
1	0	1,6	0,8
2	0,4	1,0	0,7
3	1,5	0,5	0,4
4	3	0,0	0,0

Tabela 10

STABILITATEA ÎN TIMP A DOUĂ PROBE DE SOLVOCILIN

Nr. probei	PMT sub formă de	Umiditatea inițială, %	Inactivare după 12 luni, %	Efect hipotensiv		Raport extincții		Culoare după 12 luni
				inițial	după 12 luni	inițial	după 12 luni	
1	Bază	0,90	25	+	+++	1,25	1,72	brună-deschis
2	Citrat	0,95	<2	+	+	1,24	1,29	galbenă

Notă: + Efect hipotensiv mai mic decît cel dat de 0,05 γ-histamină.
+++ Efect hipotensiv mai mare decît cel dat de 0,1 γ-histamină.

metrică [20]. Proba *1* a fost păstrată în perioada noiembrie 1960—noiembrie 1961, iar proba *2* în perioada martie 1962 — martie 1963.

Examinarea probei *2* după 14 luni de la păstrare, în privința toleranței toxice, efectului hipotensiv și substanțelor pirogene, a arătat că produsul este corespunzător.

Concluzii

S-au stabilit două procese tehnologice pentru obținerea Solvocilinului (pirolidinometiltetraciclinei condiționate pentru administrare i.m. și i.v.).

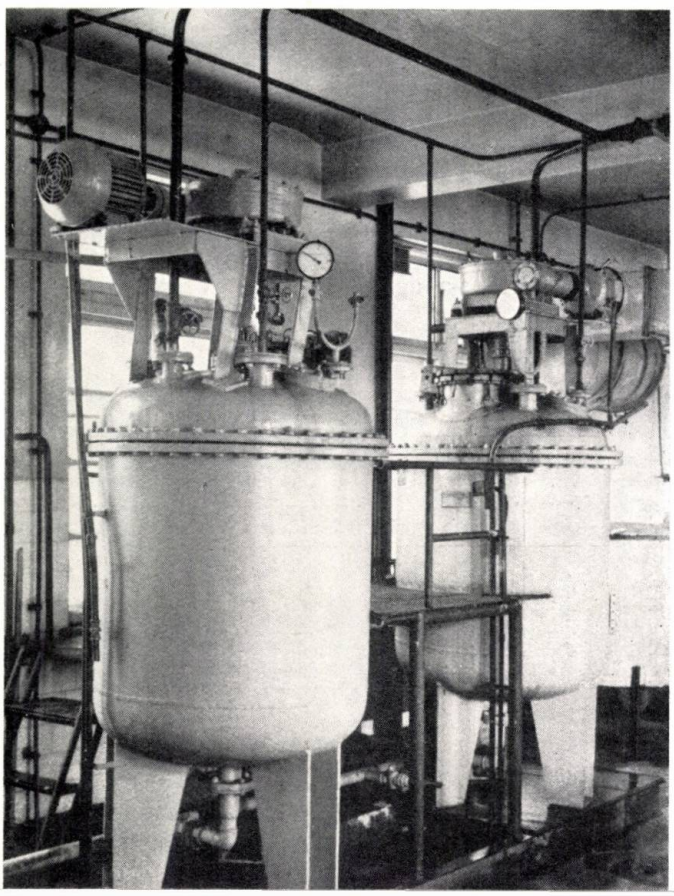
Procesul *A*, din care PMT rezultă sub formă de bază, impune condiții severe de anhidritate produsului finit, în timp ce procesul *B*, din care rezultă citratul PMT, permite umidități la produsul finit de circa 1%.

Produșii obținuți sînt corespunzători la probele farmacodinamice uzuale.

Lucrare comunicată în ședința din 15.II.1963 *a Cercului de chimie al C.I.T. — Fabrica de antibiotice — Iași.*

Bibliografie

1. Siedel, W., Söder, H. și Lindner, F. În: Münch. Med. Wschr., **100**, nr. 17, 1958, p. 661.
2. *** În: J. Am. Pharm. Ass., Ed. Pr. **20**, nr. 10, 1959, p. 619.
3. Fussgänger, R. În: Münch. Med. Wschr. **100**, nr. 17, 1958, p. 665.
4. Hergott, J. și Ther, L. În: Münch. Med. Wschr. **100**, nr. 17, 1958, p. 663.
5. Gottstain, W. J., Minor, W. F. și Cheney, L. C. În: J. Am. Chem. Soc. **81**, nr. 5, 1959, p. 1 198.
6. Brunzell, A. În: Acta chem. scand., **16**, nr. 1, 1962, p. 245.
7. *** Brev. francez 1267763, 1961.
8. Lindner, F., Siedel, W. și Söder, H. Brev. R.F.G.1044806, 1958.
9. Lindner, F., Siedel, W. și Söder, H. Brev. R.F.G. 1063598, 1959.
10. Sauciuc, A. și Sauciuc, J. În: Rev. Chim. **12**, nr. 2, 1961, p. 96.
11. *** Brev. brit. 793558, 1958.
12. Canegis, L. A. și Ritter, L. Brev. R.F.G. 1067563, 1959.
13. Walker, J. Formaldehyd, trad. din limba rusă, Moscova, 1957, p. 345.
14. Sauciuc, A., Nistor, I., Unterman, W. H. și Chiriac, C. Inv. R.P.R. 42538, 1959.
15. Sauciuc, A. și Sauciuc, J. Cerere Inv. R.P.R. 44271, 1961.
16. Sauciuc, A. și Sauciuc, J. În: Rev. Chim. **13**, nr. 4, 1962, p. 238.
17. Mc Cormick, J.R.D., Fox, S. M., Smith, L. L. ș.a. În: J. Am. Chem. Soc., **79**, nr. 11, 1957, p. 2 849.
18. Friederiszick, F. K. și Linzenich, H. În: Deutsche Med. Wschr. **38**, 1959, p. 1 729.
19. Dimmling, Th., Hüner, H., Lutzeyer, W. și Simon, G. În: Münch. Med. Wschr, **100**, nr. 17, 1957, p. 676.
20. Sauciuc, A. și Sauciuc, J. În: Rev. Chim. **12**, nr. 1, 1961, p. 43.



Un aspect de la Fabrica de antibiotice-Iași — instalația pentru purificarea chimică a antibioticelor.

F. Olaru, Angela Triandaf și Maria Petrescu

Cuptoarele rotative scurte și utilizările lor în metalurgia metalelor neferoase

I. Prelucrarea scoarțelor antimonioase

Prin mărirea producției de metale și aliaje neferoase, în următorii ani, conform directivelor Congresului al III-lea al P.M.R., în metalurgia neferoasă, extractivă și prelucrătoare se vor obține cantități din ce în ce mai mari de produse intermediare (prafuri volatile, scoarțe, mate plumbo-cuproase, speisuri, deșeuri de la prelucrare etc.), care vor conține cantități importante de metale neferoase, care vor trebui să fie prelucrate după metode raționale și să asigure o valorificare cît mai completă a metalelor conținute, cu randamente cît mai ridicate.

În prezent, la noi în țară, cea mai mare parte din aceste produse intermediare sînt prelucrate după metode mai vechi, prin reintroducerea lor în procesul de fabricație, operație costisitoare, care duce la pierderi importante de metale și la impurificarea metalului de bază cu o serie de elemente dăunătoare.

În străinătate (R.D.G., R.F.G., R.P.P., R.P.B. etc.), pentru o parte din aceste produse intermediare sau deșeuri obținute în metalurgia neferoasă extractivă și prelucrătoare această metodă învechită a fost părăsită, folosindu-se cu succes prelucrarea lor separată în cuptoare rotative scurte, cu obținerea metalului direct, fără o pregătire costisitoare a șarjei, folosind combustibili ieftini (praf de cărbune inferior, gaze de generator, gaze naturale etc.).

Cuptorul rotativ scurt este un cuptor cu flacără, de formă cilindrică, căptușit cu material refractar, care se poate roti în jurul axei sale orizontale cu 360° și care, spre deosebire de cuptoarele rotative din industria cimentului sau cuptoarele W ä l t z, este mai scurt și lucrează discontinuu (pe șarje).

La cuptoarele rotative scurte raportul dintre lungimea și diametrul cuptorului trebuie să fie de maximum 3/1, lungimea cuptorului să fie numai atît de mare încît să permită ca întreaga suprafață interioară a cuptorului să fie atinsă de flacără.

Diametrul este limitat de considerații de construcție a dispozitivului de antrenare mecanică a cuptorului. Acesta capătă dimensiuni foarte mari prin creșterea diametrului cuptorului, datorită atît măririi greutății cuptorului cît și faptului că la cuptoarele rotative scurte, în special la cele cu diametre mari, nu se poate evita cu desăvîrșire depunerea de material pe anumite porțiuni din căptușeala cuptorului, ceea ce are un efect dăunător asupra mecanismului de antrenare.

Cuptorul rotativ scurt are la unul dintre capete o deschidere pentru introducerea arzătorului și alta în partea opusă pentru evacuarea gazelor din cuptor.

La cuptoarele de capacitate mică, printr-una dintre aceste deschideri se face și alimentarea cuptorului, iar golirea produselor topite se face printr-un orificiu, situat în mantaua cilindrică a cuptorului. Acest orificiu de evacuare a materialului topit din cuptor constituie de multe ori o sursă de accidentare, prezentînd primejdia de curgere a metalului lichid din cuptor.

La prelucrarea materialelor voluminoase (prafuri volatile etc.) s-a dovedit foarte bună construcția cuptorului cu deschiderea de alimentare și golire închisă în timpul procesului metalurgic cu un capac (cuptor rotativ scurt D ö r s c h e l).

Acest cuptor are avantajul că permite adaptarea unui buncăr pentru încărcare, alimentarea șarjei efectuîndu-se într-un timp scurt.

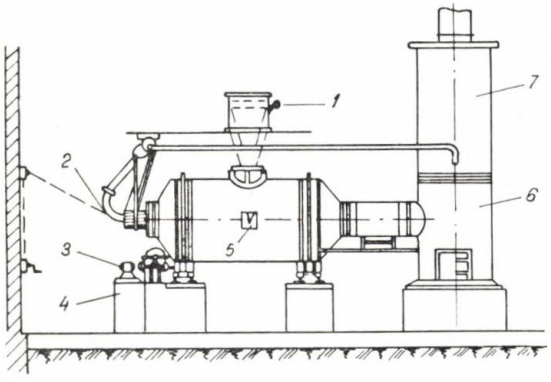


Fig. 1. Cuptor rotativ scurt Dörschel:
1 — pîlnie de încărcare mobilă; *2* — arzător mobil; *3* — motor pentru antrenare; *4* — reductor de viteză; *5* — orificiu de evacuare pentru produsele topite; *6* — legătură la coș demontabilă; *7* — preîncălzitor de aer.

Cuptoarele rotative scurte au fost folosite în metalurgia extractivă și prelucrătoare încă de mult timp, purtînd diferite denumiri în funcție de dimensiuni, mod de încărcare și golire, materie primă prelucrată etc.

Astfel, încă în 1903 în « Tratatul general de metalurgie» de Schnabel se vorbea despre cuptorul rotativ scurt Bruckner, folosit la prăjirea minereurilor de cupru și argint.

Firma dr. Schmit și Apelt din Wuppertal se ocupa prin anul 1910 cu construcția unor astfel de cuptoare pentru topirea aliajelor neferoase, care aveau o capacitate între 200 și 2 000 kg/șarjă.

Cuptorul rotativ scurt pentru șarje mai mari s-a construit modificînd cuptorul Brakelsberg, care a fost folosit un timp pentru maleabilizarea fontei, iar în anul 1920 s-a încercat pentru prima oară rafinarea cuprului cu ajutorul unui astfel de cuptor.

O construcție mai perfecționată a acestui tip de cuptor o reprezintă cuptorul Thomas, care a fost introdus cu succes în metalurgia cuprului.

Printre cele mai mari cuptoare rotative scurte, folosite la prelucrarea minereurilor de fier cu conținut de zinc și în care se obține alături de fontă și oxid de zinc, este cuptorul Stülzelberg.

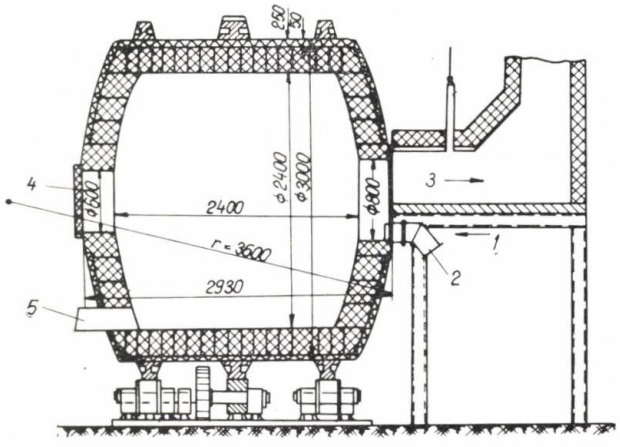
După anul 1924, în metalurgia plumbului apare cuptorul rotativ scurt Dörschel, cu care s-au obținut rezultate foarte bune la obținerea plumbului și volatilizarea cadmiului din prafurile volatile plumboase (fig. 1).

Cea mai recentă modificare a acestor cuptoare rotative scurte o constituie cuptorul tip Kohlmeyer, la care raportul lungime/diametru este de 1/1. La acest cuptor deschiderile pentru arzător și pentru evacuarea gazelor sînt situate la același capăt al cuptorului, una deasupra celeilalte (fig. 2).

Datorită construcției sale, la acest cuptor flacăra se întoarce în interiorul cuptorului, astfel încît peretele diametral opus arzătorului să rămînă liber pentru alimentare, oxidare, evacuare a produselor topite etc.

Prin rotirea corespunzăatoare a cuptorului se poate aduce orificiul de scurgere a topiturii la nivelul dorit, putîndu-se evacua în acest fel fie zgura de la partea superioară, fie metalul de la partea inferioară fără pierderi de metal și fără obligația de a se goli complet cuptorul după fiecare șarjă.

Fig. 2. Cuptor rotativ scurt Kohlmeyer:
1 — introducerea aerului secundar; *2* — orificiu pentru introducerea cărbunelui praf; *3* — evacuarea gazelor la coș; *4* — gură de alimentare; *5* — orificiu pentru evacuarea produselor topite.



Utilizările cuptorului rotativ scurt

Datorită mobilității sale mari în conducerea flăcării, posibilitatea de utilizare a cuptorului rotativ scurt în cele mai deosebite ramuri ale metalurgiei este foarte variată. Aproape toate turnătoriile de metale neferoase folosesc cuptorul rotativ scurt în locul cuptoarelor vechi cu creuzete pentru topirea deșeurilor de zinc, aluminiu, plumb, bronzuri și alame, iar în domeniul metalurgiei extractive a plumbului și cuprului multe dintre procedeele care folosesc în prezent cele două cuptoare cu vatră și cu cuvă vor utiliza cuptorul rotativ scurt cu rezultate tehnice și economice mai bune.

Pe baza experiențelor acumulate în practică și din încercările efectuate de W. Leitgebel, M. Boutigny, E. Kohlmeyer, J. Feiser, Wandeborn, O. H. Schütze, Bokalling, Schwartz etc. cuptorul rotativ scurt poate fi utilizat cu succes într-o serie întreagă de operații.

În metalurgia plumbului

a) *Procesul de topire cu reacție.* Aglomeratul plumbos cu un conținut de 60—80% Pb și 2—4% S este topit într-un cuptor rotativ scurt cu obținere de plumb metalic, zgură și prafuri volatile.

Randamentul în plumb la prima topire este de 70—90%, în funcție de impuritățile din concentrat (ZnO, SiO_2, FeO etc.).

Prin reprelucrarea prafurilor volatile și zgurei rezultate în proces în același cuptor sau în cuptor cu cuvă verticală, randamentul în plumb metalic al topirii cu reacție crește la 95—98%.

În Germania, înainte de ultimul război mondial, s-a studiat prelucrarea concentratelor de plumb bogate (65—80% Pb) fără diluarea lor cu fondanți prin aglomerare într-o singură treaptă și topire în cuptor rotativ scurt, după schema din figura 3.

În Suedia (B o l i d e n) s-a rezolvat această problemă a concentratelor bogate prin prăjirea lor în cuptoare polietajate și topirea în cuptor electric a materialului prăjit în amestec cu calcar, după schema din figura 4.

În prezent, în Suedia se studiază problema înlocuirii prăjirii concentratelor plumboase în cuptoare polietajate cu aglomerarea lor pe bandă într-o singură treaptă.

O altă schemă, care ar avea, în condițiile țării noastre, avantaje tot atît de mari sau chiar superioare schemei studiate în Germania și a celei aplicate în Suedia este următoarea:

Concentratul plumbos se prăjește în strat fluidizat, se peletizează în amestec cu concentrat plumbos sau cocs (7%) și se topește cu 5% Na_2CO_3 în cuptor rotativ scurt, conform schemei din figura 5.

Avantajul acestei metode față de celelalte două constă în faptul că folosește operații ieftine, de mare productivitate (prăjirea în strat fluidizat și peletizarea), care necesită investiții mici față de procedeul de aglomerare sub presiune.

b) *Obținerea plumbului direct din concentrat.* Concentratele plumboase cu 60—80% Pb, 13—15% S și maximum 10% Zn se amestecă cu sodă, oxid de fier și cărbune și se topesc la circa 1 100°C.

Randamentul în plumb brut este de 95—97%. Zincul și cuprul sînt zgurificate, iar bismutul, argintul și arsenul se împart între plumbul metalic, zgură și prafuri volatile.

c) *Reducerea minereurilor oxidice de plumb.* Într-o uzină de plumb din Belgia se face reducerea minereurilor oxidice de plumb în cuptor rotativ scurt. Praful volatil rezultat, care conține circa 2% din Pb supus prelucrării, este prins și reintrodus în circuit. Într-un cuptor cu diametrul de 3,5 m se pot obține pînă la 50 t Pb/zi.

d) *Topirea deșeurilor de plumb.* Plăci de acumulatoare, țevi și alte deșeuri din plumb pot fi topite, în vederea recuperării plumbului, cu consum neînsemnat de combustibil.

e) *Dezantimonierea plumbului.* Efectuînd dezantimonierea plumbului în cuptor rotativ scurt se poate obține o viteză de oxidare a stibiului de 3—5 ori mai mare decît în cuptorul cu flacără, iar durata căptușelii cuptorului se mărește (J. F e i s e r, Erzmetall, nr. 4, 1951, p. 282).

f) *Prelucrarea scoarțelor cuproase.* Din scoarțele plumbo-cuproase de la sifonarea plumbului din cuptorul cu cuvă (tărci) și scoarțele de la decuprarea plumbului în căldare, în amestec cu concentrat plumbos și cuarț, după topire și o scurtă licuație în cuptorul rotativ scurt, rezultă plumb brut sărac în cupru, mată plumbo-cuproasă și zgură.

La prelucrarea unei scoarțe cu 70—80% Pb se obțin: plumb brut cu un randament de 80%, mată cu 55—65% Cu și un randament de trecere a cuprului în mată d 90—95%.

Deoarece mata nu conține fier, ea se poate folosi la obținerea sulfatului de cupru. La un conținut mai scăzut de plumb în scoarțe se poate ajunge, după lucrările lui T a f e l, la un randament de extracție

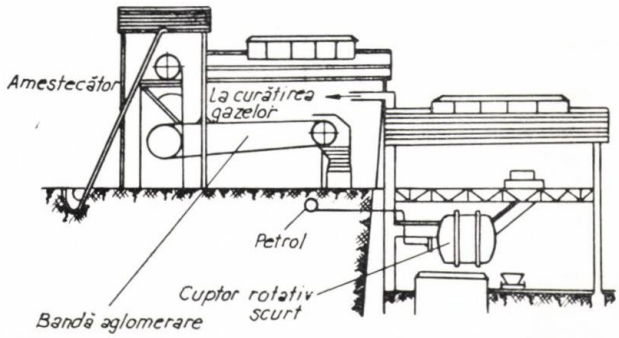


Fig. 3. Schema de prelucrare a concentratelor de plumb bogate, studiată în Germania înainte de ultimul război mondial.

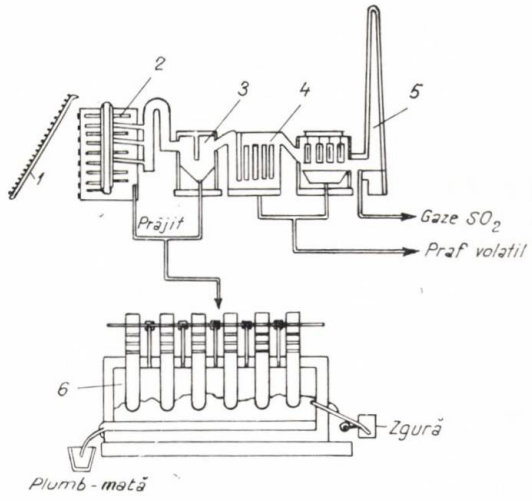


Fig. 4. Schema de prelucrare a concentratelor de plumb bogate, aplicată în Suedia:
1 — bandă de transport; *2* — cuptor mecanic de prăjire; *3* — ciclon; *4* — filtru electric; *5* — coș; *6* — cuptor electric.

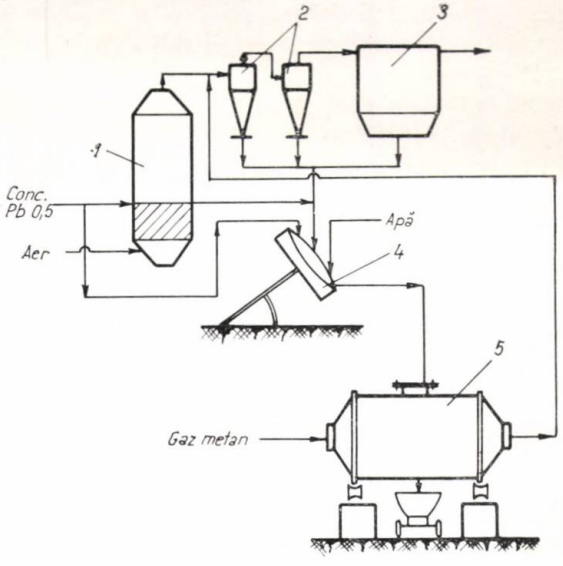


Fig. 5. Schema de prelucrare a concentratelor de plumb bogate, propusă de autori:
1 — cuptor de prăjire în strat fluidizat; *2* — cicloane; *3* — filtru electric; *4* — peletizor; *5* — cuptor rotativ scurt.

pentru plumb în plumb brut de 50%, randamentul de trecere a cuprului în mată rămînînd de 90%.

g) *Prelucrarea matelor cupro-plumboase.* Prin topirea cu reacție a matelor cupro-plumboase în amestec cu zgură de convertizor, bogată în cupru, sau cu alți oxizi de cupru cu conținut redus în plumb se poate îmbogăți conținutul în cupru al matei, în timp ce o parte din plumb se zgurifică.

Zgura merge la prelucrare pentru valorificarea plumbului, iar mata cuproasă la convertizare. În acest fel circa jumătate din plumbul conținut în mata cupro-plumboasă este readusă în metalurgia plumbului.

h) *Prelucrarea scoarțelor antimonioase.* Prin topirea scoarțelor în amestec cu 2—3% cărbune, în prima fază se pot extrage 50—60% din plumbul conținut și 85—95% din metale prețioase (Au și Ag) antrenate în scoarțe.

După licuarea plumbului colector, scoarțele antimonioase concentrate (cu circa 30% Sb) sînt reduse, în a doua fază, cu cărbune (circa 10%) la plumbul tare, în același cuptor. Zgura rezultată la faza finală de obținere a plumbului tare este în cantitate mică și se prelucrează de obicei în cuptorul cu cuvă verticală.

i) *Prelucrarea prafurilor volatile plumboase.* Prafurile volatile, formate din oxizi și sulfați de plumb și zinc, pot fi prelucrate în amestec cu concentrat plumbos și sodă sau în amestec cu cocs și sodă, obținîndu-se randamente la valorificarea plumbului de 90—95%.

În procesul de topire, o mare parte din zinc, cadmiu și metale rare conținute se volatilizează și se concentrează în prafurile secundare, care constituie o sursă importantă pentru valorificarea lor.

j) *Prelucrarea cenușilor plumboase.* Aceste materiale, în majoritatea cazurilor avînd o granulație fină, trebuie mai întîi aglomerate, dacă urmează să fie prelucrate în cuptor cu cuvă.

În cuptorul cu vatră aceste materiale se topesc greu, datorită transmisiei proaste a căldurii prin material, iar o mare parte din plumb se volatilizează.

Prelucrarea lor în cuptorul rotativ scurt reduce timpul de topire a șarjei de la 6 la 1 1/2 ore, iar randamentul de valorificare a plumbului depășește 97%.

În metalurgia cuprului

a) *Obținerea cuprului din concentrate cuproase.* Concentratele cuproase crude în amestec cu concentrate cuproase prăjite și fondanți se topesc în cuptor rotativ scurt cu obținere de mată și zgură. Pentru preîntîmpinarea formării unei cantități prea mari de praf se recomandă peletizarea materialelor prăfoase.

Zgurele de la convertizarea matei și rafinarea cuprului sînt readuse și prelucrate în cuptorul rotativ scurt întocmai ca la topirea concentratelor cuproase în cuptoare cu vatră.

Astfel, la topirea unui material prăjit cu 17% S și 30% Cu împreună cu zgurele de la convertizare și rafinare s-au obținut o mată cu 60% Cu și o zgură cu 0,8—1% Cu, randamentul de trecere a cuprului în mată fiind de 97,3%.

b) *Obținerea cuprului din clorură cuproasă.* În procesul de decuprare a cenușilor de pirită după metoda Duisburg se obține clorură cuproasă. Dacă se topește această clorură cuproasă în amestec cu var și cărbune se obțin cupru metalic și o zgură formată din clorură de calciu, cu conținut redus în cupru. În condiții optime de lucru se poate obține o separare a cuprului de peste 97%.

c) *Prelucrarea zgurelor de la turnarea anozilor de cupru.* Aceste zgure se reduc în cuptorul rotativ scurt și se obține un randament al Cu la prelucrare de 95—98%.

d) *Prerafinarea cuprului și topirea catozilor de cupru rafinat.* Față de cuptorul cu vatră, folosit pînă în prezent, cuptorul rotativ scurt prezintă o serie de avantaje importante în special la instalații de capacitate sub 40 t/șarjă, datorită transmisiei mai bune a căldurii prin radiație de la pereții cuptorului la material, uzării căptușelii în mai mică măsură și în mod uniform pe toată suprafața și reducerii pierderilor de căldură prin radiere directă pînă la 6% față de 25—30% din cantitatea de căldură introdusă în cazul cuptorului cu vatră.

În metalurgia stibiului

a) *Reducerea oxidului de stibiu.* Oxizii de stibiu obținuți pe diferite căi sînt amestecați cu cărbune și sodă și topiți și reduși în cuptor rotativ scurt pînă la Sb metal și zgură. În acest fel se poate obține un randament în metal de 90%, zgura antimonioasă rezultată mergînd la prelucrarea în cuptoare rotative lungi.

b) *Rafinarea stibiului.* Rafinarea stibiului se poate face în cuptor rotativ scurt sub stratul de zgură alcalină cu avantaje superioare rafinării în cuptoare cu vatră.

★

Avînd în vedere domeniul mare de aplicare a acestui cuptor la prelucrarea unei serii întregi de materiale, deșeuri și produse intermediare din metalurgia neferoasă cu investiții și prețuri de prelucrare reduse, ICECHIM în colaborare cu uzina de plumb «1 Mai» au pus la punct într-o instalație industrială valorificarea scoarțelor antimonioase. În cursul acestui an s-au prelucrat industrial prafurile volatile de la topirea concentratelor plumboase și convertizarea metalelor cupro-plumboase după o schemă verificată într-o instalație experimentală.

Rezultate experimentale și industriale

Scoarțele antimonioase care se obțin în faza de dezantimoniere a plumbului prin oxidare cu aer la 800—850°C conțin, pe lîngă antimoniați și antimoniți de plumb, oxid de plumb ($PbO.Sb_2O_3$; $PbO.Sb_2O_4$; $PbO.Sb_2O_5$; PbO) și plumb metalic, antrenat mecanic la evacuarea din cuptorul de rafinare a produșilor de oxidare ai stibiului și plumbului.

Plumbul metalic conținut în scoarțele antimonioase reprezintă circa 2% din plumbul supus dezantimonierii.

Datorită conținutului de plumb metalic, prelucrarea scoarțelor antimonioase, în vederea valorificării elementelor utile conținute, necesită două faze:

F a z a I — licuația plumbului.

F a z a a II-a — reducerea la plumb tare cu C și CO (cocs) a compușilor de oxidare a plumbului și stibiului conținuți în scoarțele îmbogățite în stibiu, după licuația plumbului.

La uzina de plumb «1 Mai» prelucrarea scoarțelor antimonioase se realizează încă parțial în două agregate (faza I, în cuptor cu vatră, faza a II-a, în cuptor cu cuvă verticală).

Prelucrarea scoarțelor antimonioase în cuptor rotativ scurt prezintă deci de la început avantajul posibilității realizării ambelor faze de licuație și reducere în același agregat.

Ținînd seamă de dezavantajele pe care le prezintă prelucrarea scoarțelor antimonioase în două agregate (productivitate scăzută, consum ridicat de combustibil și cocs, manoperă ridicată și randamente coborîte etc.) și de posibilitatea realizării unor indici tehnici superiori prin folosirea cuptorului rotativ scurt, în cursul anului 1962 s-au efectuat de autori încercări de prelucrare a scoarțelor antimonioase într-un cuptor rotativ scurt cu un volum util de 1 m^3, care au fost reproduse pe un cuptor industrial cu volum util de 2 m^3, pe care se prelucrează în mod curent scoarțele de la cele două uzine de plumb, după procesul tehnologic stabilit de ICECHIM în colaborare cu uzina de plumb « 1 Mai».

Materia primă folosită în încercările-pilot care au fost reproduse și verificate industrial a fost constituită din scoarțe antimonioase provenite de la cele două uzine de plumb, cu următoarea compoziție chimică:

Pb,%	Sb,%
50—60	14—18

Scoarțele antimonioase s-au introdus în cuptorul încălzit la 1 000°C cu un adaos de cocs de 0—4% (cocs mărunt cu Ø=0—10 mm). După topirea completă a materialului și terminarea reacțiilor de reducere, s-a evacuat din cuptor (la 900—1 000°C) plumbul și s-a adăugat la scoarțele rămase în cuptor circa 10—12% cocs mărunt (Ø=0—10 mm), procesul de reducere fiind condus mai departe la circa 1 100—1 150°C. După reducerea totală a compușilor de oxidare a plumbului și stibiului s-a evacuat din cuptor mai întîi plumb tare, și apoi zgura.

Pentru stabilirea condițiilor optime de conducere a procesului în cele două faze, urmărind valorificarea cu randamente ridicate a plumbului și stibiului în plumb licuat și plumb tare, s-au variat următorii parametri:

adaosul de cocs la faza I: 0—4%;
adaosul de cocs la faza a II-a: 10—12% * ;
durata fazei I: 1—3 ore;
durata fazei a II-a: 3—4 ore;
temperatura fazei I: 900—1 000°C;
temperatura fazei a II-a: 1 000—1 150°C.

Lucrările efectuate la scară-pilot și verificate industrial, în care s-au variat parametrii menționați, au dus la stabilirea condițiilor optime de conducere a procesului, care sînt:

productivitate: 6 t scoarțe/m^3. 24 h;
adaos cocs la faza I: circa 3% (2—4%);
adaos cocs la faza a II-a: circa 10% * ;
temperatura la faza I: 950—1 000°C;
temperatura la faza a II-a: 1 100°C;
durata fazei I: 1h.30′—2h;
durata fazei a II-a: 3—3h.30′.

În condițiile optime stabilite, scoarțele antimonioase pot fi prelucrate în cuptor rotativ scurt, obținînd valorificarea elementelor utile cu randmente de:

92—95% pentru plumb (în plumb licuat și plumb tare);
80—85% pentru stibiu (în plumb licuat și plumb tare).

Cantitatea totală de plumb care s-a obținut (plumb licuat și plumb tare) a variat între 700 și 800 kg/t de scoarțe prelucrate, în funcție de conținutul de plumb și stibiu al scoarțelor supuse prelucrării.

Cantitatea totală de zgură care s-a obținut a variat între 170 și 250 kg/ t de scoarțe supuse prelucrării. Zgura a avut un conținut de 4—10% Pb și 4—7% Sb.

Prin variația adaosului de cocs la faza I poate fi schimbată repartiția plumbului și stibiului între cele două produse, plumb licuat și plumb tare.

Schimbarea repartiției metalelor între cele două produse determină obținerea unor cantități diferite de plumb licuat și plumb tare la tona de scoarțe prelucrate și cu compoziții chimice variabile.

Prelucrarea scoarțelor în condițiile optime stabilite, cu un adaos de 3% cocs la faza I, a dus la obținerea unei cantități de circa 500 kg plumb licuat/t scoarțe și de 200—220 kg plumb tare/t scoarțe. În aceste condiții s-a obținut un plumb licuat, care a avut un conținut de 5—7% Sb, care a preluat 92% din metalele prețioase conținute în scoarțele supuse prelucrării.

Prelucrarea scoarțelor în condițiile optime stabilite, dar cu un adaos de 1—2% cocs la faza I, a dus la obținerea unei cantități reduse de plumb licuat (circa 200 kg/t scoarțe) și mai ridicate de plumb tare (circa 500 kg/t scoarțe). În aceste condiții s-a obținut un plumb licuat care a avut un conținut redus în stibiu (0,7—1% Sb) dar care a preluat doar 65—75% din metalele prețioase conținute în scoarțe.

În funcție de necesitățile și de prelucrarea mai departe a plumbului tare, uzina poate să prelucreze scoarțele antimonioase după procesul tehnologic stabilit, variind adaosul de cocs la faza I, pentru a obține fie o cantitate mai mare de plumb licuat în care se extrage o cantitate mai mare de metale prețioase, fie o cantitate mai mare de plumb tare în care rămîne o cantitate mică de metale prețioase.

Pe lîngă posibilitatea obținerii unor randamente ridicate de extracție a plumbului, stibiului și metalelor

* Față de scoarțele rămase după evacuarea plumbului licuat.

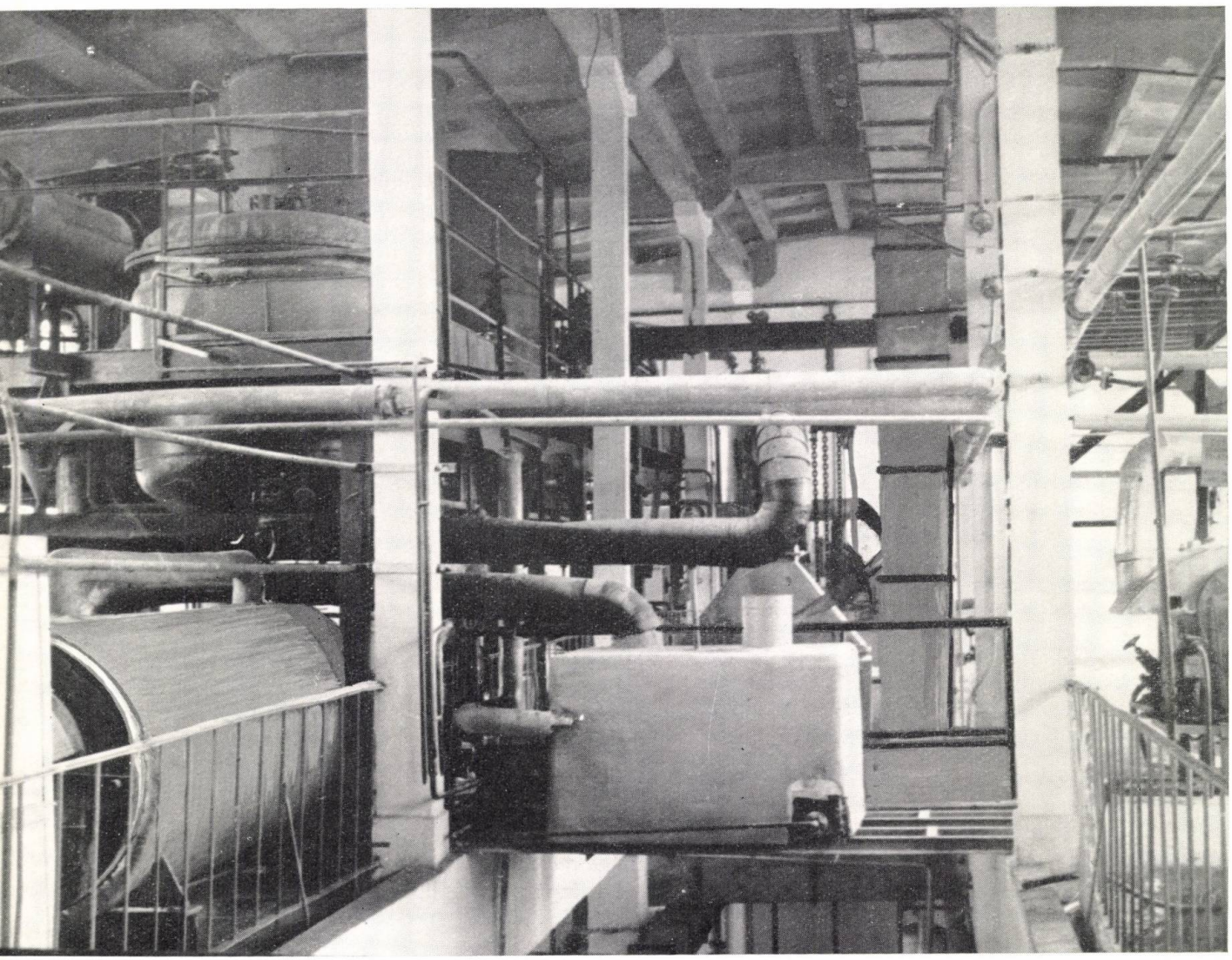
prețioase, procesul de prelucrare a scoarțelor antimonioase în cuptor rotativ scurt, cu obținerea celor două produse (plumbul licuat și plumbul tare) în același agregat, duce la:

— realizarea unor indici de utilizare superiori;
— reducerea indicilor de consum;
— reducerea manoperei.

Un calcul estimativ, efectuat pe baza indicilor tehnici și de utilizare realizați la aplicarea acestui proces, compatrativ cu tehnologia veche, a dus la concluzia că prețul de prelucrare a scoarțelor poate fi redus cu circa 40%.

Bibliografie

1. S t o h n, R. Posibilitățile de aplicare a cuptorului rotativ scurt în industria metalurgică. În: Freiberger Forschungshefte nr. 6, iun. 1954.
2. S c h w a r t z, E. Domeniile de utilizare și rezultatele de exploatare a cuptorului rotativ scurt. În: Metall und Erz, **10**, nr. 3, 4, febr. 1955, p. 113—116.
3. W e n d e b o r n, N. Perfecționări în domeniul prăjirii aglomerante și importanța lor în special pentru metalurgia plumbului. În: Zeitschrift für Erzbergbau und Metallhütenwesen, **7**, nr. 1, ian. 1954, p. 3—11.
4. *** Instalația Dörschel; date de exploatare de la Uzinele Boleslaw, Warinski și O.B. din R.P.P.
5. *** Studiul prăjirii în strat fluidizat a concentratelor plumboase din R.P.R. ICECHIM, 1959.
6. *** Studiul prelucrării prafurilor volatile plumboase în cuptor rotativ scurt. ICECHIM, 1962.



Un aspect de la fabrica „Sinteza" — instalația de sublimare a acidului salicilic.

PRĂJIREA CLORURANTĂ A MINEREURILOR OXIDATE

Unele considerații asupra schimbului de clor între clorura de calciu și oxizii unor metale

Ana Moscovici și A. Cornea

Marea importanță economică a metalelor neferoase și a metalelor rare pentru aliere sau pentru obținerea materialelor suprarefractare a îndreptat eforturile cercetărilor științifice spre căutarea unor noi surse de materii prime, precum și a unor noi metode de prelucrare.

Pentru extragerea componentelor utile din minereurile complexe sau sărace este necesar un proces tehnologic prin care să devină economică obținerea tuturor componentelor prețioase care intră în compoziția minereului. În acest sens, prelucrarea complexă a minereurilor polimetalice prin folosirea procesului de clorurare trebuie considerată incontestabil ca un procedeu cu perspective interesante.

Afinitatea mare a metalelor față de clor, presiunea înaltă de vapori a compușilor cu clor și varietatea proprietăților acestora fac posibilă o separare ușoară a metalelor de ganga însoțitoare sau de minereul de bază, iar solubilitatea mare în apă a clorurilor obținute ușurează prelucrarea lor în continuare prin metodele hidrometalurgice binecunoscute.

Un exemplu edificator este prelucrarea piritelor oxidate, care se găsesc în cantități de milioane de tone anual pe haldele fabricilor de acid sulfuric, prin procedeul de clorurare practicat de mulți ani în Europa [1].

Din motive de ordin mineralogic, aceste cenuși conțin cantități procentuale de metale neferoase și disperse, ca, de exemplu, Cu, Zn, Pb, Sb, Sn, Cd, As, Au, Ag și uneori V, Cr, W, Se.

Siderurgia folosește parțial aceste cenuși fără a extrage metalele colorate prin diluarea lor cu materiale feroase. Dacă conținutul cenușilor este mare în metale neferoase (Cu, Zn mai mult de 0,1%, iar S mai mult de 0,3%), atunci ele devin improprii siderugiei. Însă chiar cînd această cerință a siderurgiei ar fi asigurată, din motive economice sînt inadmisibile trecerea acestor metale în oțeluri și pierderea lor.

Materiale asemănătoare mai sînt zgurele cuproase de la convertizor, reziduurile reactoarelor hidrometalurgice, prafurile industriale sau depunerile de la filtrele umede, care se prelucrează de obicei prin amestecarea lor cu cenuși sărace în pirită, obținîndu-se astfel materiale bogate în metale colorate.

Caracteristica generală a materialelor care se pretează la o prelucrare clorurantă constă în dispersia fină de minerale neferoase într-o masă de oxizi sau sulfuri de fier, în care particulele de minerale utile — fie că sînt izolate, fie că sînt fin concrescute — au dimensiuni ce nu depășesc 0,005 mm. Încercări variate de separare și concentrare a mineralelor neferoase, cum ar fi flotația, nu au dat rezultate sau duc numai la obținerea unor produse intermediare.

Se impune deci aplicarea unui procedeu de prelucrare complexă a cenușilor, prin care să se realizeze valorificarea tuturor produselor.

Procedeul prăjirii clorurant-volatilizante sau simplu clorurantă ca metodă de prelucrare complexă a materialelor arătate poate rezolva cu succes această cerință a metalurgiei.

Metoda aplicată de autori în prezenta lucrare constă în prăjirea la temperatură înaltă, sub un curent de aer, a unui amestec de cenușă de pirită, cu un conținut de metale neferoase și de agent clorurant

(NaCl sau $CaCl_2$) sub formă de pelete uscate, în scopul îndepărtării metalelor neferoase, prin intermediul formării și volatilizării clorurilor metalelor respective. Din forma de compuși insolubili în apă și greu volatili — oxizi sau sulfuri —, metalele neferoase se transformă în cloruri, combinații solubile în apă și mai volatile.

În literatura de specialitate se întîlnesc tot mai des studii consacrate procesului de clorurare prin calcinarea minereurilor, care conțin metale neferoase, fie la temperatură medie, fie la temperatură ridicată.

V. I. Smirnov [2] tratează despre bazele teoretice ale diferitelor feluri de prăjiri, redînd un

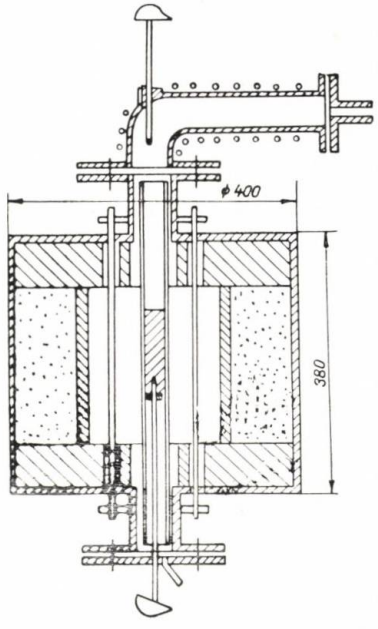


Fig. 1. Cuptor electric vertical.

tablou detaliat asupra volatilizării aurului, atît ca metal cît și ca clorură, în timpul procesului de prăjire. S-au studiat factorii care influențează cinetica de clorurare a argintului sub formă de metal sau sulfură [4], precum și eficacitatea procesului de clorurare cu NaCl și volatilizare a mineralelor cu argint [5], [6].

D. M. Cijikov [7] a studiat procesul de clorurare a sulfurii de plumb. Sînt cunoscute rezultatele unor cercetări asupra procesului de prăjire clorurant-volatilizantă a metalelor colorate și nobile din cenușile de pirită, agentul de clorurare fiind NaCl [8, 9, 10].

S-a efectuat un studiu asupra clorurării cu $CaCl_2$ și volatilizării în vid [11], procedeu patentat, pentru îmbogățirea cromitelor și ilmenitului prin volatilizarea $FeCl_3$. În scopul obținerii unui produs sinterizat corespunzător cerințelor siderurgiei s-au efectuat lucrări [15] pentru prelucrarea clorurantă a materialelor mărunțite cu adaos de cocs și piatră de var.

În lucrarea [18] se studiază volatilizarea prin clorurare a zincului din oxidul de zinc cu clorură de calciu, din punctul de vedere al cineticii de reacție, și se arată influența negativă a conținutului mărit de oxid de calciu prin micșorarea presiunii de vapori a clorurii sau prin scăderea vitezei reacției de clorurare.

În prezenta lucrare s-a studiat influența diferiților parametri asupra procesului de prăjire clorurant-volatilizantă cu clorură de calciu a unei cenuși de pirită cu un conținut de metale neferoase, în scopul stabilirii condițiilor optime de volatilizare.

Lucrări experimentale

Ca materie primă s-a folosit o cenușă provenită din prăjirea unei pirite flotate, cu o granulație de minimum 60%,—0,071 mm, și cu compoziția chimică arătată în tabela 1.

Tabela 1

Componentul	Conținutul, %	Componentul	Conținutul, g/t
Fe	48—55	Ag	530—750
S	1,5—2,0	Au	36—47
Cu	0,36	Ge	20—25
Zn	0,59		
As	0,38		
SiO_2	15,72—16,82		
Al_2O_3	3,81— 5,2		
MgO	0,32— 2,41		
CaO	0,33— 2,63		

Agentul de clorurare folosit a fost $CaCl_2$ p.a. conform STAS 4819—55, cu maximum 15% H_2O. Adaosul de $CaCl_2$ a variat de la 5 la 15% în raport cu cenușa sub formă de soluție saturată, realizîndu-se forma ideală de amestecare a componenților pentru desăvîrșirea reacției.

Amestecul de reacție umezit s-a peletizat. Peletele cu $\varnothing = 2—8$ mm s-au uscat pînă la 1—5% umiditate și apoi s-au păstrat în vase închise.

Procesul de prăjire a peletelor s-a efectuat într-un cuptor electric tubular vertical, în care materialul a fost plasat în tubul central de șamotă cu $\varnothing = 50 \times 60 \times 600$, încălzit exterior cu bare de silită, așa cum se vede în figura 1. Șarja supusă prăjirii a fost de 200 g cenușă cu adaosul corespunzător de $CaCl_2$.

Temperatura de prăjire a fost variată de la 800 la 1 150°C și indicată de termoelemente Pt—Pt+Rh cu termoregulator. Produsele volatile ale reacției au fost antrenate de un curent de aer introdus pe la partea inferioară (variind debitul de la 10 la 200 l/h) și prinse în condensatoare și barbotoare cu apă. Gazele insolubile s-au eliminat în atmosferă. Pe la partea inferioară s-a eliminat reziduul feros aglomerat.

Alți factori variați la cercetarea volatilizării au mai fost procentul de sulf din șarjă (2—8%), durata efectivă a prăjirii (0,5—4 h) și diametrul peletelor.

Rezultatele lucrărilor experimentale

Randamentele de volatilizare a metalelor utile din șarjă, în funcție de diversele condiții de lucru, sînt prezentate sub formă de diagrame în cele ce urmează.

1. *Influența temperaturii de prăjire.* Un mare număr de încercări s-a efectuat în funcție de temperatura de prăjire, deoarece acest factor influențează direct viteza de reacție.

a) Rezultatele prăjirii clorurant-volatilizante, cînd temperatura variază de la 800 la 1 150°C, sînt arătate în figura 2 (*a* și *b*).

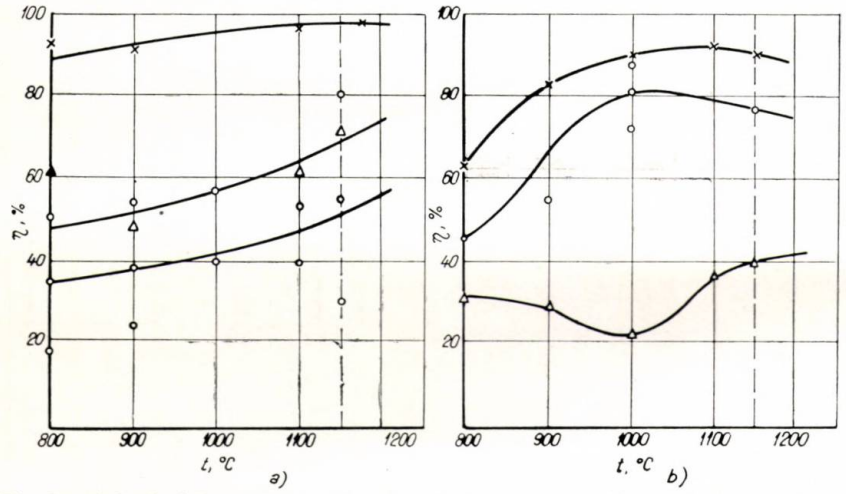


Fig. 2, *a* și *b*. Curbele randamentelor de volatilizare a metalelor neferoase în funcție de temperatură în condițiile: pelete de Ø=5—10 mm, cu 2% S și 8% $CaCl_2$, 100 l aer/h, prăjire 2 h.

o—*a*)—Ge; *b*)—Cu; ×—*a*)—Au; *b*)—Zn; Δ—*a*)—Ag; *b*)—As.

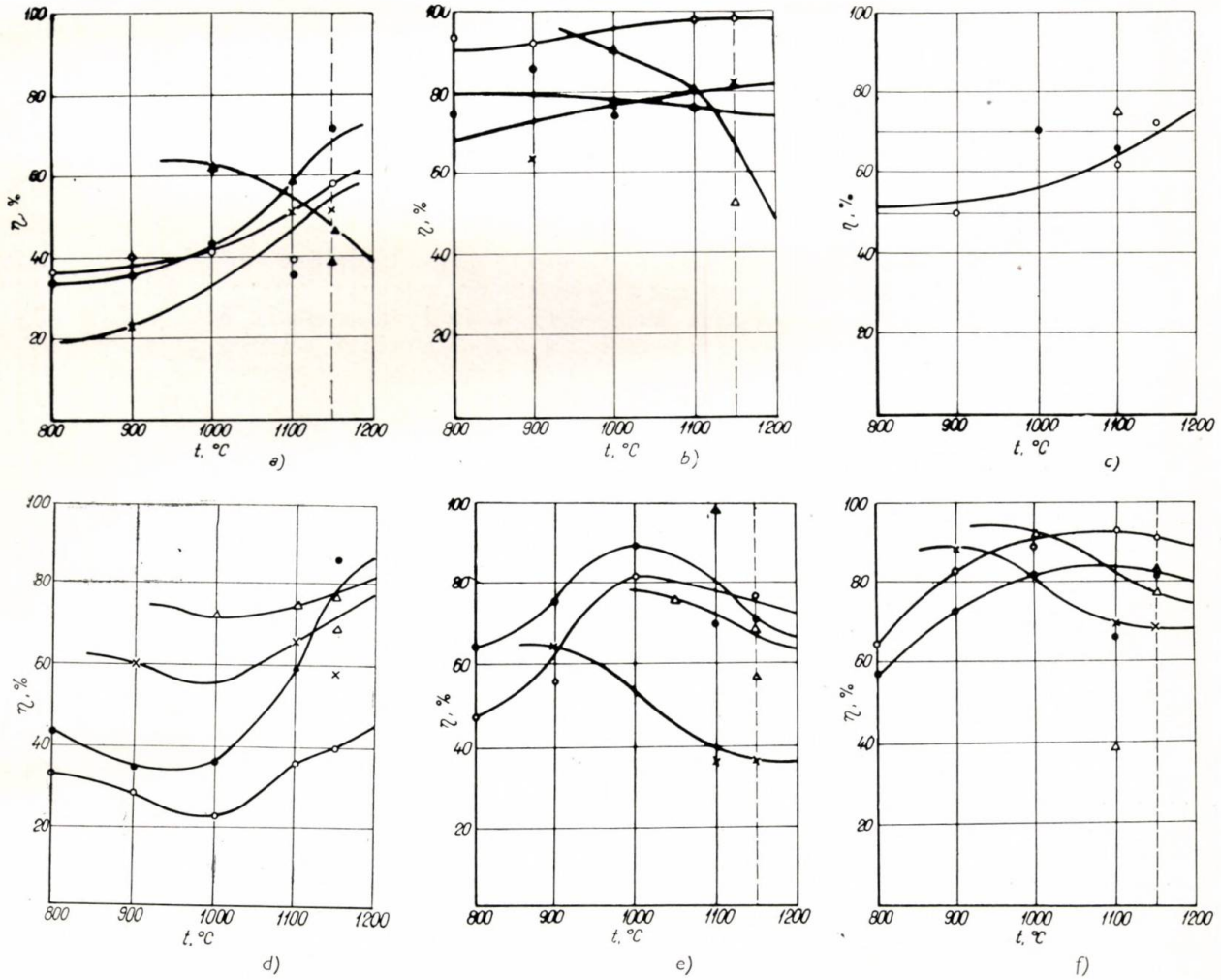
Se observă că randamentele de volatilizare pentru Ge, Au, Ag, As cresc cu temperatura de prăjire a peletelor, această creștere fiind mai lentă pentru Au și As. Randamentele de volatilizare pentru Cu și Zn cresc cu temperatura pînă la 1 000—1 100°C, după care pentru Zn se mențin la o valoare apropiată, în timp ce pentru Cu valoarea scade mult.

b) Rezultatele prăjirii clorurant-volatilizante în funcție de temperatură (800—1 150°C) și de procentul de sulf în șarjă (3—8%) sînt arătate în figura 3 (*a*—*f*).

Se observă o schimbare a randamentelor în funcție de procentul de sulf, volatilizarea crescînd cu temperatura pînă la un conținut de 5% S, apoi scăzînd mult. Numai volatilizarea arsenului crește cu temperatura și cu procentul de sulf, trecînd printr-un minim la 1 000°C.

Fig. 3, *a*—*f*. Curbele randamentelor de volatilizare a metalelor neferoase în funcție de temperatură și de %S. Condiții constante: 8% $CaCl_2$, 100 l aer/h, prăjire 2 h.

a)—Ge; *b*)—Au; *c*)—Ag; *d*)—As; *e*)—Cu; *f*)—Zn; o — încercări cu 2% S; • — încercări cu 3% S; X — încercări cu 5% S; Δ — încercări cu 8% S.



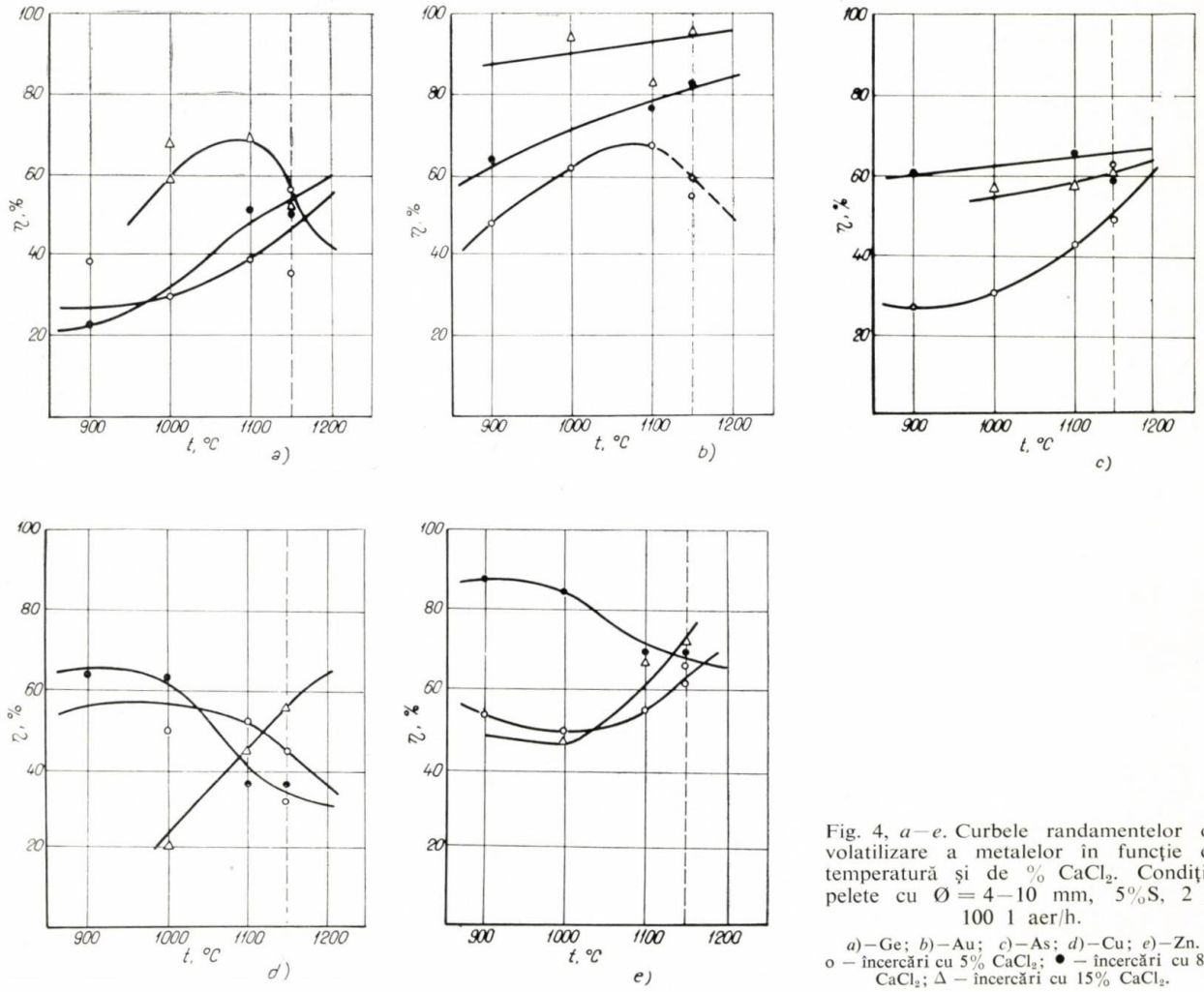


Fig. 4, *a*—*e*. Curbele randamentelor de volatilizare a metalelor în funcție de temperatură și de % $CaCl_2$. Condiții: pelete cu Ø = 4—10 mm, 5%S, 2 h, 100 l aer/h.

a)—Ge; *b*)—Au; *c*)—As; *d*)—Cu; *e*)—Zn. o — încercări cu 5% $CaCl_2$; • — încercări cu 8% $CaCl_2$; Δ — încercări cu 15% $CaCl_2$.

c) Rezultatele prăjirii clorurant-volatilizante în funcție de temperatură (900—1 150°C) și de procentul de $CaCl_2$ (5—15%) adăugat cenușii sînt prezentate în figura 4 (*a*—*e*).

Din figura 4 (*a*—*e*) rezultă că randamentele cresc cu % $CaCl_2$ pînă la 15%. În cazul Ge se observă o scădere a volatilizării peste temperatura de 1 100°C, la un conținut de 15% $CaCl_2$, însă nu sub valoarea maximă a prăjirii cu 5 și 8% $CaCl_2$.

2. *Influența duratei de prăjire asupra procesului de clorurare volatilizantă.* Factorul timp influențează mult asupra desăvîrșirii unei reacții chimice, în special asupra acelora care au viteze mici.

Rezultatele volatilizării metalelor în funcție de timpul de prăjire (0,5—4 h) sînt trecute în figura 5 (*a* și *b*).

Diagramele din figura 5, *a* și *b* arată că prelungirea timpului de prăjire are influență favorabilă asupra volatilizării metalelor, în mod deosebit pentru Ge, Zn, Cu, Ag. Volatilizarea Au este influențată mai puțin în raport cu celelalte metale. La prelungirea timpului peste patru ore randamentele nu se mai schimbă.

3. *Influența curentului de aer*, respectiv viteza curentului de gaze care antrenează produsele volatile și care menține o atmosferă oxidantă în cuptor. Variația debitului de aer nu determină o influență deosebită asupra volatilizării metalelor. Numai As prezintă o creștere evidentă a volatilizării (de la 65,9% la 10 l aer/h crește la 76,5% la 200 l aer/h).

4. *Influența mărimii peletelor.* Diametrul, porozitatea și rezistența peletelor influențează procesul de volatilizare a metalelor (fig. 6). Astfel, la creșterea diametrului peletelor, As prezintă o relativă indiferență, Au și Cu manifestă o scădere lentă a volatilizării, iar Ge, Zn, Ag suferă o scădere bruscă a volatilizării.

La încercările efectuate cu șarjă pastilată prin presare s-au obținut volatilizări foarte slabe, ceea ce înseamnă că porozitatea joacă un rol foarte important în procesul de difuzie.

Deoarece adaosuri de diverse materiale pot determina mărirea porozității peletelor fără a dăuna rezistenței lor, s-au cercetat diverse condiții de lucru, ale căror rezultate se vor arăta ulterior.

Discutarea rezultatelor și unele considerații teoretice

Folosind metoda prăjirii clorurant-volatilizante pentru prelucrarea cenușilor de pirită flotată cu un conținut de metale neferoase, s-a putut realiza o valorificare complexă a acestora. S-au recuperat metalele neferoase din cenuși prin volatilizarea acestora și captarea lor sub formă de prafuri volatile (6—8%

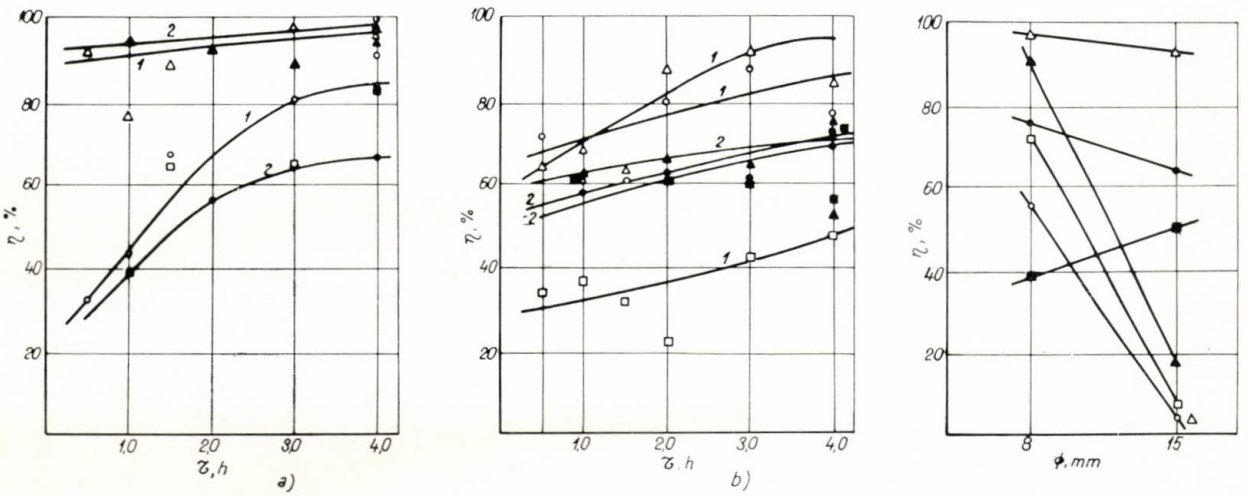


Fig. 5, *a* şi *b*. Curbele randamentelor de volatilizare a metalelor neferoase în funcţie de timp. Condiţii: pelete cu Ø = 4 — 10 mm, cu 2% S şi 8% $CaCl_2$, 100 l aer/h. *a*) — Ge (Au şi Ag); *b*) — Cu, Zn, As; *1* — la 1 000°C; *2* — la 1 150°C; o — Ge, Cu; Δ — Au, Zn; □ — As (Ag).

Fig. 6. Volatilizarea metalelor neferoase în funcţie de diametrul pelete lor din şarjă.

din şarja iniţială); s-a recuperat fierul la un randament de peste 97% prin trecerea lui într-un reziduu feros (90—92% din şarjă), realizînd în acelaşi timp o aglomerare de bună calitate a materialului; s-a redus conţinutul de elemente indezirabile din sinter, oferind siderurgiei un material corespunzător şi al cărui conţinut maxim în impurităţi este de aproximativ 0,1% Cu, 0,12% Zn, 0,08% As, sub 0,09% Cl, 0,03% S (cînd şarja a avut un conţinut de 8% S, reziduul a reţinut maximum 0,12% S). Gradul de utilizare a agentului clorurant este oglindit în conţinutul mic de clor rămas în sinter.

Ca agent de clorurare s-a ales $CaCl_2$, deoarece are unele avantaje faţă de NaCl, silvinită, $MgCl_2$ sau NH_4Cl. Astfel, p.f. ridicat (2 127°C), deci puţin volatilă, nu prezintă pericolul impurificării prafului volatil sau al apariţiei premature a fazei lichide şi rămîne integral în reziduul feros, fiind un component necesar al zgurei în siderurgie. Clorura de calciu permite realizarea unor temperaturi mai mari, necesare pentru o mai bună volatilizare a metalelor şi duce la obţinerea unui sinter de bună calitate. Clorurile alcaline sînt dăunătoare fluxului tehnologic şi întreţinerii cuptorului.

Procesul de clorurare are loc prin trecerea clorului de la $CaCl_2$ la compusul metalului (oxid, sulfură, sulfat) sau la metalul liber. Această trecere a clorului se poate realiza fie printr-o reacţie de dublu schimb, fie prin intermediul clorului liber pus în libertate în urma unei reacţii de descompunere a $CaCl_2$ şi care să clorureze metalul din şarjă.

Pentru a aprecia care dintre reacţii va fi mai probabilă, s-a comparat variaţia potenţialelor izobar-izotermice ΔG_T^0 ale diferitelor reacţii de acelaşi tip din sistem.

Valorile entalpiilor libere de reacţie sînt prezentate cu suficientă aproximaţie şi comparativ sub formă de diagrame în figura 7 (*a—d*). Valorile negăsite în literatura de specialitate indicată au fost calculate pe baza datelor termodinamice [13].

Valoarea negativă a lui ΔG_T^0 (curbele din figura 7, *a* şi *b*) redau un tablou al afinităţii şi deci al stabilităţii compuşilor unor metale cu clorul şi cu oxigenul [12]. Se remarcă valoarea mică a $CaCl_2$, care este cea mai stabilă din sistem. Comparativ, clorurile superioare $CuCl_2$ şi $FeCl_3$ sînt mai puţin stabile (au o reţea moleculară susceptibilă la oscilări cînd creşte temperatura) decît clorurile inferioare (cu o reţea ionică stabilă). În mod asemănător, CuO este mai puţin stabil decît Cu_2O. Oxizii metalelor nobile Au, Ag nu sînt stabili la cald, şi deci în şarjă metalele vor fi necombinate. Comparînd valorile ΔG_{298}^0 (fig. 7, *a* şi *b*) [13], [14] ale compuşilor aceluiaşi metal, reiese că clorurile sînt mai stabile decît oxizii corespunzători. Excepţie fac compuşii Fe^{III}, Cu^{II}, As^{III} şi Ge^{IV}, care au valorile foarte apropiate. Echilibrul reacţiilor de formare a acestor compuşi va fi influenţat mult de condiţiile de lucru, sistemul trebuind să sufere transformări mari.

Curbele din figura 7, *c* calculate după [13] şi [12] indică o mică probabilitate a reacţiilor de dublu schimb dintre oxizii metalelor şi agentului de clorurare, echilibrul fiind mult deplasat spre stînga la creşterea temperaturii. O comportare deosebită o manifestă argintul (şi probabil şi aurul), care poate da reacţii de dublu schimb cu un maxim de intensitate între 100 şi 400°C. Acest lucru este dovedit şi de diferenţa mare a lui ΔG_{298}^0, AgCl (−2 × 26 330), faţă de ΔG_{298}^0, Ag_2O (−2 590 cal/mol).

În consecinţă se poate admite că procesul de clorurare are loc în urma fazei de descompunere a $CaCl_2$ şi de eliberare a clorului gazos, care va reacţiona cu compuşii metalelor. Descompunerea $CaCl_2$ poate avea loc în urma reacţiei fie cu componenţii atmosferei gazoase din cuptor, oxizi ai sulfului, oxigen, fie cu componenţii solizi SiO_2, Al_2O_3 din ganga şarjei.

Procesul de clorurare decurge mai ales la temperaturi medii, cînd au loc reacţiile dintre fazele gaz-solid, şi poate fi desăvîrşit la temperaturi mari, cînd au loc reacţii între fazele solide.

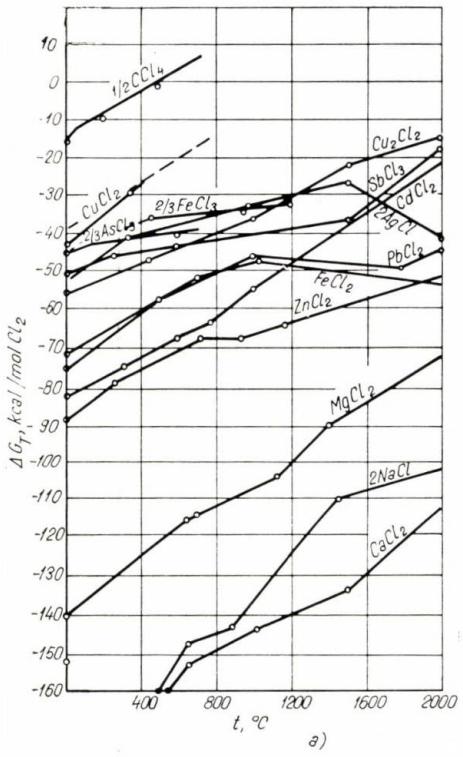
Curbele din figura 7, *d* [13], [15] arată că generarea clorului prin descompunerea $CaCl_2$ din reacţia cu oxigenul nu este posibilă, în schimb sînt posibile reacţiile cu gazele sulfuroase în prezenţa oxigenului

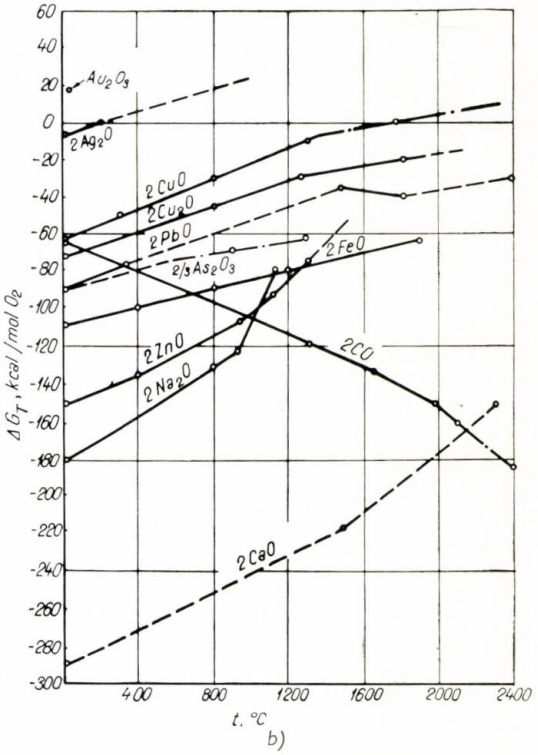
sau a umidității (fig. 7, *c*), indiferent de compușii intermediari ce s-ar forma la descompunerea $CaCl_2$:

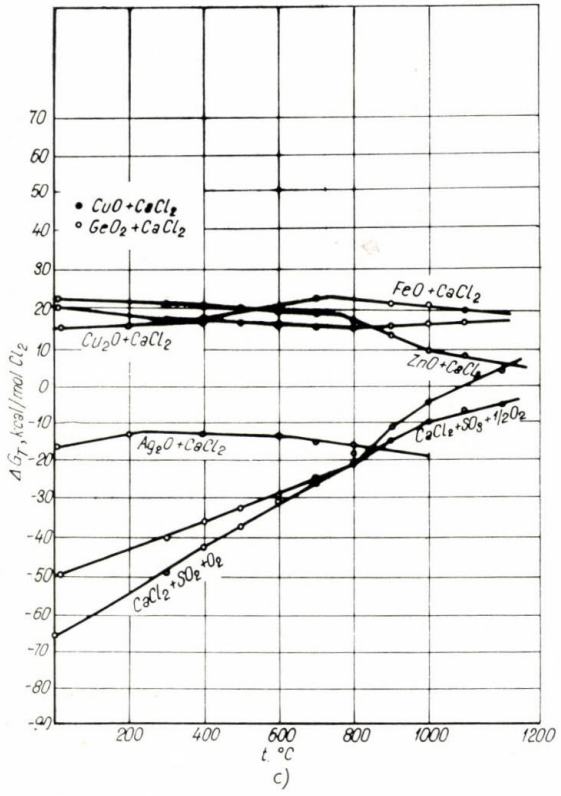
$$CaCl_2 + SO_2 + O_2 \rightarrow CaSO_4 + Cl_2 \qquad (a)$$

$$CaCl_2 + SO_3 + 1/2\ O_2 \rightarrow CaSO_4 + Cl_2 \qquad (b)$$

$$CaCl_2 + SO_3 + H_2O \rightarrow CaSO_4 + 2HCl \qquad (c\ldots)$$







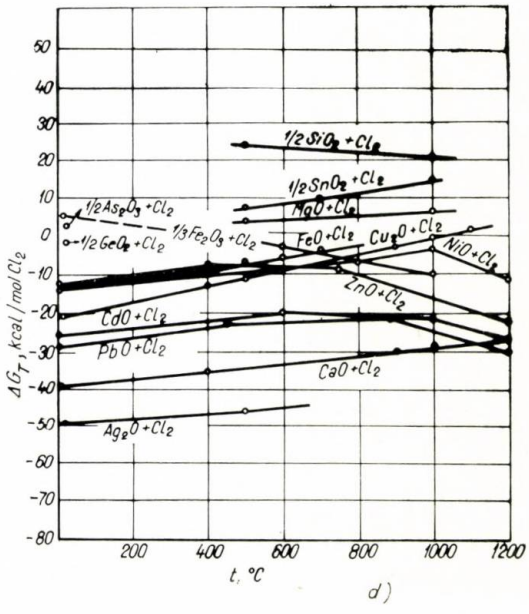


Fig. 7, *a*—*d*. Curbele variației entalpiei libere a reacțiilor de tipul:
a) $-Me+Cl_2 \rightarrow MeCl_2$; *b*) $-2Me+O_2 \rightarrow 2MeO$; *c*) $-CaCl_2+MeO \rightarrow MeCl_2+CaO$ și $CaCl_2+SO_2+O_2 \rightarrow CaSO_4+Cl_2$; *d*) $-MeO+Cl_2 \rightarrow MeCl_2+1/2\ O_2$.

Reacția (*a*) este mai intensă pînă la 800°C, iar (*b*) este mai eficace după 800°C, cînd urmează și disocierea $CaSO_4$ (și a altor sulfați), cu eliberare de SO_3 și sinterizarea CaO cu SiO_2 și Al_2O_3. Deci prezența sulfului în șarjă determină cantitatea clorului și intensitatea procesului de clorurare.

Pe această bază poate fi justificată importanța mare acordată sulfaților (V. T a f e l), care influențează clorurarea metalelor sau a sulfurilor de Fe, Cu, Ag, Pb [16], care accelerează descompunerea clorurii de sodiu și ridică gradul de clorurare al

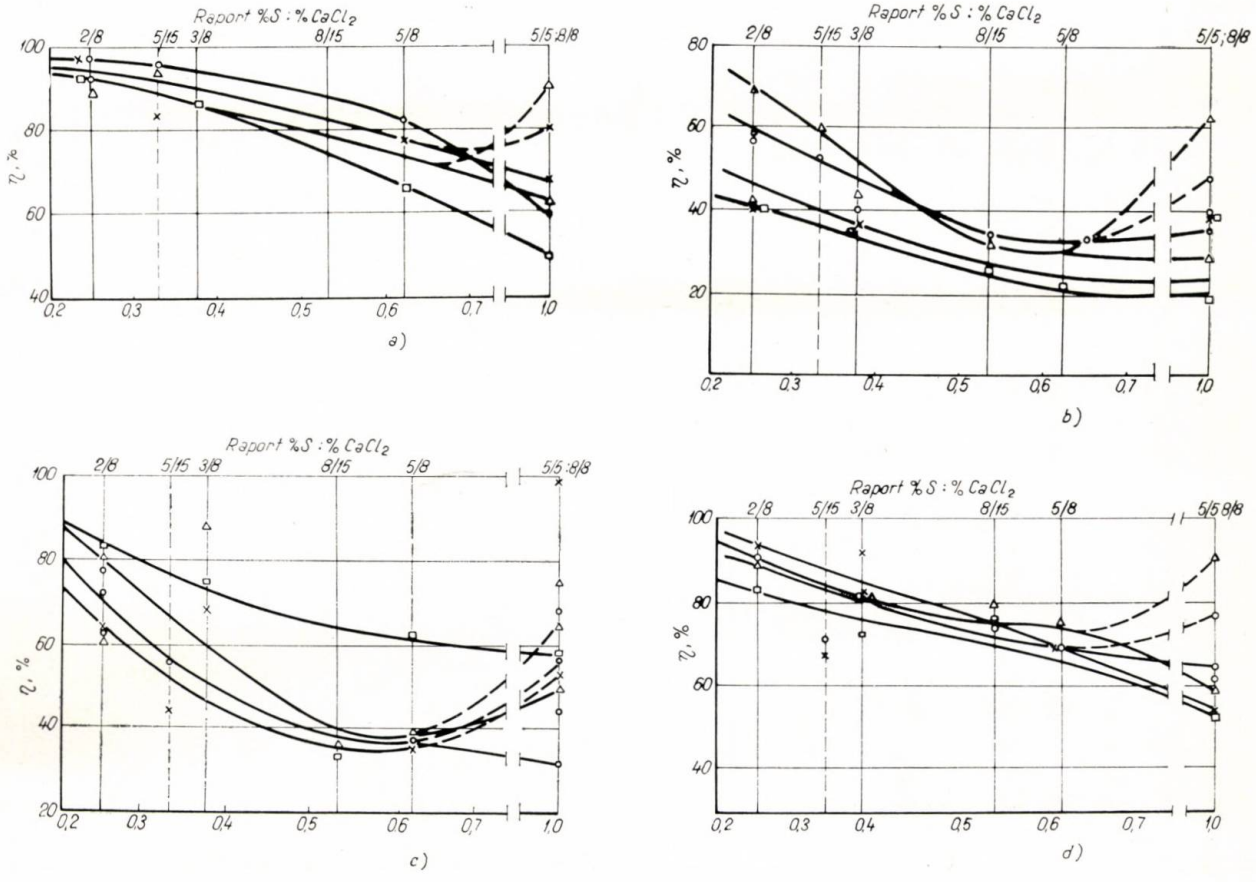
metalelor. De aceea, procesul de clorurare cu $CaCl_2$ a minereurilor oxidate trebuie considerat ca un caz particular al problemei generale de clorurare cu clor gazos (sau HCl).

După valorile lui ΔG_T^0 din figura 7, *d*, raportate la un mol de clor, se poate stabili următoarea ordine de descreştere a tendinţei de formare a clorurilor: Ag (Au) şi Pb, Cd, Zn, Cu, Fe, Ge, As.

În mediu oxidant şi, mai ales, umed, clorurile de fier şi, parţial, cele de cupru trec din nou în oxid. Astfel, în praful volatil s-a găsit numai 1% $FeCl_2$, restul fiind antrenat ca Fe_2O_3. Curentul de gaze este necesar la antrenarea produselor volatile, dar în acelaşi timp un debit mare de aer duce la creşterea presiunii parţiale a O_2 şi deci la deplasarea echilibrului de reacţie spre formarea oxizilor. Volatilizarea scăzută a Cu peste 1 000°C şi a Zn pînă la 800°C se explică prin creşterea p_{O_2} la debite mari de aer, pe lîngă o creştere a lui ΔG_T^0. Metalele ca As, Ge, (Sb), a căror tendinţă de formare a oxizilor este mai mare decît a clorurilor, se volatilizează la creşterea temperaturii, a timpului şi a debitului de aer, datorită faptului că din sistem se scoate continuu clorura volatilă a metalului formată la viteze de reacţie extrem de mici, deplasînd astfel echilibrul spre formarea de compuşi mai volatili. Pe de altă parte, volatilizarea acestor metale poate fi completată de volatilizarea însăşi a oxizilor în funcţie de timp şi de temperatură (p. f. GeO_2 circa 1 250°C şi al As_2O_3 457°C). În general, temperatura favorizează procesul de clorurare pînă la 1 000°C, cu excepţia Zn, Pb şi Ni, la care ΔG_T^0 creşte mult după 1 000°C. Creşterea temperaturii favorizează mult volatilizarea clorurilor metalice, cu condiţia evitării apariţiei fazei lichide, care împiedică fenomenul de difuzie. Astfel, deşi Ag are valoarea cea mai mică a lui ΔG_T^0 pentru formarea AgCl, volatilizarea acesteia nu este totală, deoarece are p.f.=1 560°C, iar la creşterea temperaturii apare faza lichidă, în care AgCl are proprietatea de a se dizolva formînd soluţii. În acelaşi timp, oxizii acizi, printre care se află SiO_2, GeO_2, P_2O_5, V_2O_5, Al_2O_3, pot da săruri (MeO_4^{2-}) de calciu care rămîn în reziduul feros.

Experimental s-a determinat că între % S şi % $CaCl_2$ din şarjă există un raport optim procesului, care are valoarea de 1:4. Din consideraţiile teoretice, reacţia dintre gazele sulfuroase şi $CaCl_2$ decurge în raportul teoretic de 1:3,47, confirmîndu-se acest lucru şi în practică. Deci, cantitatea de $CaCl_2$ se adaugă cu un mic exces faţă de necesarul teoretic. Acest exces va fi necesar pentru eventualele reacţii de dublu schimb şi pentru consumarea gazelor sulfuroase, care ar determina o atmosferă reducătoare în interiorul peletelor, şi deci condiţii favorabile clorurării fierului. Cantitatea de sulf nu va fi prea mare, deoarece dezvoltă o reacţie violentă la începutul procesului, ceea ce

Fig. 8, *a*—*d*. Curbele de volatilizare a metalelor neferoase în funcţie de raportul % S/% $CaCl_2$:
o—1 150°C; × —1 100°C; Δ—1 000°C; □—900°C; *a*)—Au; *b*)—Ge; *c*)—Cu; *d*)—Zn.



duce la deranjamente în funcționarea normală a instalației și, mai ales, în captarea prafurilor, deși volatilizarea este ajutată.

Se observă (fig. 8) că la creșterea raportului % S/% $CaCl_2$ în șarjă de la 0,25 pînă la 1,0 curbele randamentelor de volatilizare scad continuu.

Bifurcarea curbelor la valoarea 1 a raportului (liniile punctate reprezintă raportul 8/8, iar cele continue raportul 5/5) se explică prin aportul dat de procentul mare de sulf la declanșarea unei reacții intense. În cazul arsenului se observă un fenomen invers, adică prezintă un maxim de volatilizare la valoarea 0,5 a raportului % S/%$CaCl_2$ și minime la extreme.

Diametrul peletelor nu trebuie să aibă dimensiuni prea mari, deoarece împiedică procesul de difuzie a gazelor, în special, cînd apare faza lichidă, iar transmisia căldurii nu este favorizată. În interiorul peletelor, unde nu pătrunde cu ușurință atmosfera oxidantă a cuptorului, are loc procesul de convertire a hematitei la magnetită, cu punerea unei părți de oxigen în libertate, pe socoteala căruia se poate continua procesul de clorurare.

Convertirea aceasta are loc la temperatură înaltă și cu absorbție de căldură (115 kcal/kgFe) [17]. Această absorbție de căldură decurge greoi la peletele mari și duce la situația ca interiorul peletei să aibă o temperatură mai mică decît la suprafață, deci procesul de clorurare și sinterizare să fie incomplet și neomogen.

Concluzii

Folosind metoda prăjirii clorurant-volatilizante a cenușilor de pirită cu un conținut de metale neferoase (Cu, Zn, As, Ag, Au, Ge, Sb, Pb etc.) se realizează o prelucrare complexă. Se recuperează metalele neferoase în prafuri volatile (6—7% din șarjă) și se obține reziduul feros aglomerat 90—92% din șarjă, corespunzător cerințelor siderurgiei.

S-au determinat condițiile optime de volatilizare a metalelor neferoase.

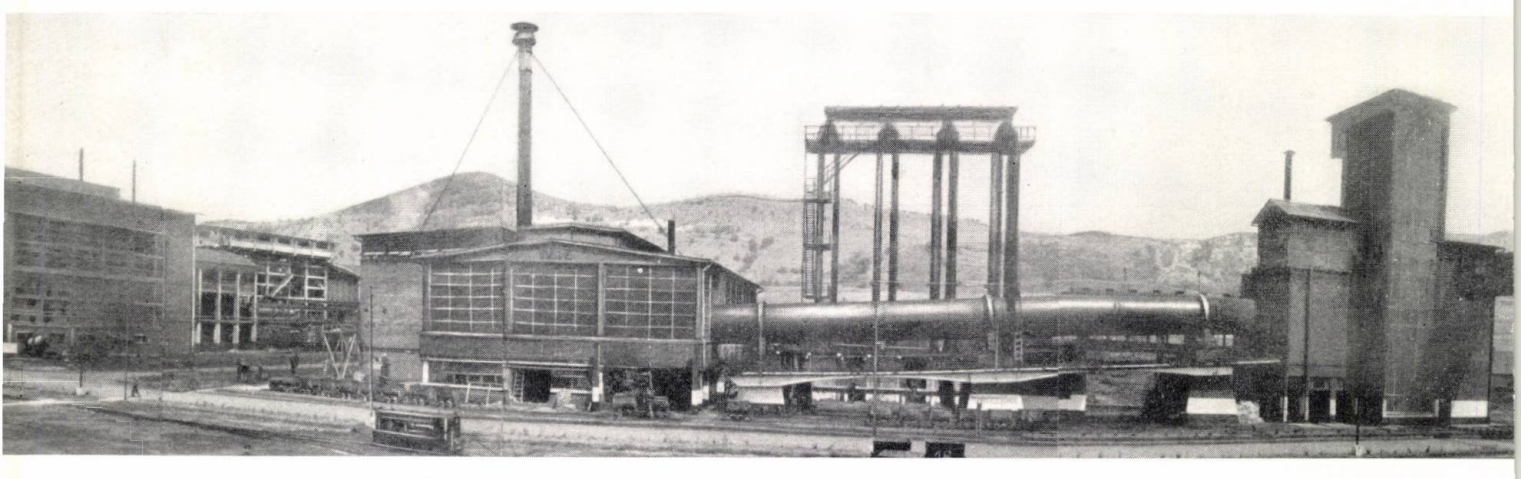
S-a determinat raportul optim dintre %S și %$CaCl_2$ din șarjă, ca fiind 1:4, confirmîndu-se preponderența reacției dintre $CaCl_2$ și gazele sulfuroase.

Clorurarea cu $CaCl_2$ ca agent de clorurare este un caz particular al problemei generale de clorurare cu clor gazos.

Lucrarea s-a efectuat în cadrul ICECHIM

Bibliografie

1. *** În: Chemische Industrie, nr. 4, apr. 1955, p. 158.
2. Smirnov, V. I. și Tihonov, I. A. Objig mednih rud i konțentratov. Ed. de stat pentru metalurgia feroasă și neferoasă. Sverdlovsk, 1958.
3. Lebedeev, B. N. În: Izv. Akad. Nauk Kazahskoi SSR, Seria metalurgie, îmbogățire și refractare, **16**, nr. 1, ian. 1958, p. 79—89.
4. Zazubin, A. I. și Lebedeev, B. N. În: Izv. Akad. Nauk Kazahskoi SSR, **14**, nr. 9, sept. 1956, p. 94—104.
5. Zazubin, A. I. și Lebedeev, B. N. În: Izv. Akad. Nauk Kazahskoi SSR, **15**, nr. 1, ian. 1957, p. 1—10.
6. Liddel, D. Handbook of Nonferous Metallurgy, New York, 1945.
7. Cijikov, D. M. Metalurgia metalelor neferoase grele, Moscova, 1949.
8. Astafeva, A. V., Ivanovskii, M. D. și Sabarin, S. K. În: Izv. Vîș. Uceb. Zav., Țvetnaia metallurghiia, nr. 5, mai, 1960, p. 49—57.
9. Zazubin, A. I. și Levedeev, B. N. Izv. Akad. Nauk Kazahskoi SSR, **15**, nr. 4, apr. 1957, p. 15.
10. Zaberejnîi, I. I. și Rafalovici, I. M. În: Țvetnîie metallî nr. 3, mart. 1960, p. 29—37.
11. Neumann, N. F. și Schlechten, A. W. În: Transactions of the American Institute of Mining Metallurgical and Petroleum Engineers, **212**, 1958, p. 445.
12. Horvath, Z. În: Temkonaszati Foliamatok Termodinamikai Szamitasa Academiai Kiado, Budapesta, 1954.
13. Kubaschewski, I. și Evans, E. L. Metallurgical Termochemistry, London Pergamon Press, Ltd. 1955.
14. *** Manualul inginerului chimist, **II**, Ed. tehnică, București, 1952.
15. Neuhaus, H. și Schnek, H. În: Stahl und Eisen, **78**, nr. 23, 1958, p. 1 662—1 670.
16. Zazubin, A. I. și Lebedeev, B. N. În: Izv. Akad. Nauk Kazahskoi SSR, **14**, nr. 9, sept. 1956, p. 80—93.
17. De Vaney, F. D. În: Journ. of. Metals **10**, nr. 2, febr. 1958, p. 125.
18. Kuxmann, V. În: Zeitschrift für Erzbergbau und Metalhüttenwesen nr. 9, sept. 1962, p. 447—462.



Un aspect de la Combinatul chimico-metalurgic Copșa-Mică.

CONTRIBUȚII LA CALCULUL COLOANELOR DE RECTIFICARE

III. Discuție cu privire la posibilitatea de înlocuire a curbei de echilibru printr-o dreaptă, raportată la componentul mai volatil

A. Wohl și O. Radu

În paginile acestei reviste [1, 2] s-a arătat că asimilarea curbei de echilibru $y-x$ cu o dreaptă, în cazul cînd unul dintre componenții unui amestec binar ideal se află în concentrație foarte mică, permite o serie de simplificări ale calculului coloanelor de rectificare după metoda Mac Cabe și Thiele. Nu s-a precizat însă domeniul în care este posibilă o asemenea asimilare și nici eroarea introdusă prin ea. În prezenta lucrare se va încerca o discuție mai riguroasă a problemei posibilității de înlocuire a curbei de echilibru printr-o dreaptă, pe care o vom denumi în cele ce urmează « dreaptă echivalentă ».

Criteriul întîlnit în literatură cu privire la aprecierea domeniului de « echivalență » a dreptei este cel al apropierii dintre numărul de talere teoretice calculat după ecuația curbei și cea a dreptei. Astfel se afirmă [3] că ecuațiile dreptei sînt aplicabile în domeniul de concentrații 0—5%, respectiv 95—100%, cu o eroare mai mică de 10% (raportat la numărul de talere teoretice), dacă se folosește un raport de reflux convenabil.

Însă în ecuațiile care exprimă relația dintre concentrația unui component în diversele puncte ale unei coloane de rectificare și numărul de talere acesta din urmă figurează ca exponent. Din această cauză, erorile relative mici ale numărului de talere se pot reflecta ca erori considerabile la calculul compoziției amestecului supus rectificării.

Se consideră că principalul domeniu de aplicare a « dreptei echivalente » este distilarea discontinuă, și aceasta din următorul motiv: dacă calculul după ecuația Smoker [4] (a curbei) al coloanelor de rectificare cu funcționare continuă este laborios, în schimb cel al coloanelor cu funcționare discontinuă este practic imposibil.

Avantajul esențial al folosirii ecuației unei drepte de echilibru constă în aceea că, în acest caz, raportul x_0/x_D pentru o cifră de reflux și un număr de talere dat este constant, în timp ce, în cazul curbei, acest raport crește după o funcție extrem de complicată o dată cu creșterea lui x_D (respectiv x_0).

Pornind de la această constatare, s-a ales drept criteriu de « echivalență » a unei drepte cu curba de echilibru (ideală), între anumite limite de variație a lui x_D sau x_0 (în cursul distilării discontinue), condiția ca abaterile unui raport $x_0/x_D = K$ (constant) față de rapoartele $x_0/x_D = M$ (variabile), calculate din ecuația curbei (ideale), să nu depășească variațiile lui M, care ar putea proveni și din erorile experimentale ce afectează determinarea lui α.

Relația generală $M = f(x_D)$, care exprimă variația lui M în funcție de x_D, se poate calcula — în principiu — din ecuația lui Smoker, însă aplicarea necesitînd un calcul prea laborios se va renunța la utilizarea ei.

Prin ridicarea unor nedeterminări de tip O/O se poate deduce valoarea lui M în punctul $x_D = x_0 = 0$, obținîndu-se:

$$(M)_0 = \frac{1-m}{\alpha-m}\left|1-\left(\frac{m}{\alpha}\right)^{n+1}\right| + \frac{m^{n+1}}{\alpha} \qquad (1)$$

sau:

$$(M)_0 = \frac{1}{\alpha + R(\alpha-1)}\left\{1-\left[\frac{R}{\alpha(R+1)}\right]^{n+1}\right\} + \left|\frac{R}{\alpha(R+1)}\right|^{n+1} \qquad (1')$$

În punctul $x_0 = x_D = 1$, în mod evident, avem: $(M)_1 = 1$.

Pe baza a numeroase calcule numerice efectuate s-a ajuns la concluzia că funcția $M = f(x_D)$ poate fi reprezentată prin curbe de forma celor redate în figura 1.

Se poate demonstra că M crește atunci cînd α descrește.

Dacă valoarea lui α este afectată de eroarea $\pm \Delta\alpha$ și se notează $\alpha_S = \alpha_M + \Delta\alpha$ și $\alpha_I = \alpha_M - \Delta\alpha$, limita

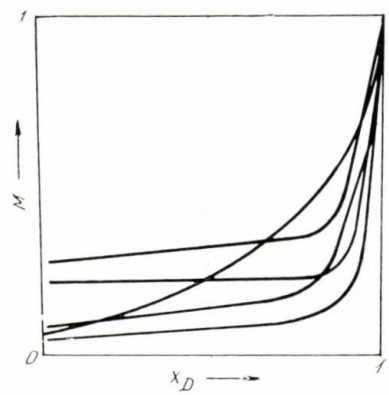


Fig. 1. Forma generală a curbelor $M = x_0/x_D = f(x_D)$.

superioară a lui M (notată cu M_S) se va calcula din α_I, limita inferioară (M_I) din α_S, iar valoarea medie (M_M) din α_M. Se poate considera că M_M este valoarea cea mai probabilă a lui M.

În figura 2 s-au trasat curbele reprezentative ale variației lui M_I, M_S și M_M în funcție de x_D.

Valoarea constantă (în funcție de x_D) a lui M este reprezentată în figura 2 printr-o dreaptă paralelă cu axa absciselor. Din figură se vede că o asemenea valoare $M = K$ nu diferă mai mult de valoarea M_M cea mai probabilă a raportului x_0/x_D decît limitele superioară M_S și inferioară M_I între care oscilează acest raport datorită toleranței lui α, atît timp cît dreapta $M = K$ nu depășește regiunea hașurată mărginită de curbele M_S și M_I.

Deci, dacă x_D variază de la x_{DS} la x_{DI} (fig. 2), raportul x_0/x_D poate fi considerat constant și egal cu K. În domeniul $x_{DI} - x_{DS}$ curba este asimilabilă cu « dreapta echivalentă » a ei.

Se vede că:

$$K = (M_S)_{x_{DI}} = (M_I)_{x_{DS}} . \qquad (2)$$

Această dublă egalitate stă la baza raționamentului nostru. Ea permite calculul lui K și al lui x_{DS} (respectiv al lui x_{DI}) din x_{DI} (respectiv x_{SD}) — α, R și n fiind cunoscute.

Din cauza complexității relației $M = f(x_D)$ însă, calculul lui x_{DS} (respectiv al lui x_{DI}) este posibil numai pe cale grafică sau prin tatonări, adică:

— se calculează $(M_S)_{x_{DI}}$, respectiv $(M_I)_{x_{DS}}$, din parametrii dați;

— se încearcă succesiv diverse valori pentru x_{DS}, respectiv x_{DI}, pînă se găsește cea care satisface formula (2).

Se înțelege că valorile x_{DS}, respectiv x_{DI}, pentru care: $(M_I)_{x_{DS'}} < (M_S)_{x_{DI'}}$, fac parte de asemenea din domeniul de echivalență (adică din domeniul în care x_0/x_D poate fi considerat constant în limitele admise de erorile lui α), cu condiția ca: $x_{DS'} > x_{DI'}$.

Aici intervine însă o problemă suplimentară. Din figura 2 se vede că de la x_{DI} pînă la x_{DS}, erorile introduse, înlocuind M_M prin K, se compensează aproximativ. Dar dacă se consideră o porțiune mai restrînsă a intervalului de echivalență, cum este de exemplu $x_{DI'}, x_{DS'}$ din figura 3, atunci erorile provenite din substituirea lui M_M prin K sînt numai de un singur sens (în cazul de față pozitive).

Din acest motiv, atunci cînd intervalul $x_{DI'} - x_{DS'}$ (de variație a lui x_D în cursul distilării discontinue) diferă considerabil de intervalul $x_{DI} - x_{DS}$, este recomandabil să se caute pentru raportul x_0/x_D o altă valoare decît K de mai sus. Pentru simplitate vom considera că între $x_{DI'}$ și $x_{DS'}$, erorile se compensează atunci cînd se ia:

$$\frac{x_0}{x_D} = K' = \frac{(M_M)_{x_{DI'}} + (M_M)_{x_{DS'}}}{2} \qquad (3)$$

fracția din urmă fiind media aritmetică a valorilor lui M_M în punctele $x_{DI'}$ și $x_{DS'}$. (Se consideră admisibilă această simplificare datorită faptului că pe intervalele restrînse $x_{DI'} - x_{DS'}$, care vin practic în considerare, curba M_M nu diferă mult de o dreaptă.)

Din figura 3 se înțelege că intervalul $x_{DI'} - x_{DS'}$ este neapărat cuprins în domeniul $x_{DI} - x_{DS}$.

Dat fiind că calculele cu formula S m o k e r sînt extrem de laborioase, s-a căutat o metodă cu ajutorul căreia să se poată găsi mai rapid o valoare măcar aproximativă pentru x_{DS}, cînd este dat x_{DI}, sau invers.

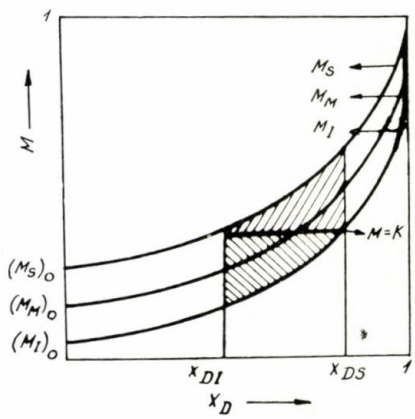


Fig. 2. Curbele reprezentative de variație a lui M_I, M_S și M_M în funcție de x_D.

Metoda propusă în acest scop este în principiu următoarea:

Se consideră refluxul total și se caută numărul de talere teoretice echivalente, n_e, care substituit în ecuația F e n s k e dă același raport x_0/x_D în punctul x_{DI} (sau x_{DS}) cunoscut ca și ecuația S m o k e r pentru numărul de talere, n, dat. Se aplică apoi condiția exprimată prin formula (2), dar folosind ecuațiile deduse pentru cazul refluxului total. Valoarea x'_{DS} (sau x'_{DI}) deter-

minată pe această cale este cuprinsă în domeniul de echivalență $x_{DI}-x_{DS}$.

Pentru cazul refluxului total se deduc din formula lui F e n s k e, scrisă sub forma:

$$\alpha^{n_e+1} = \frac{x_D\,(1-x_0)}{x_0\,(1-x_D)},$$

următoarele relații:

$$1/N_I = \alpha_S^{n_e+1}\,(1-x'_D) + x'_D \qquad (4a)$$

și:

$$1/N_S = \alpha_I^{n_e+1}\,(1-x'_D) + x'_D, \qquad (4b)$$

unde N_S și N_I sînt limitele superioară și inferioară ale raportului $N = x_0/x_D$ calculat pentru reflux total.

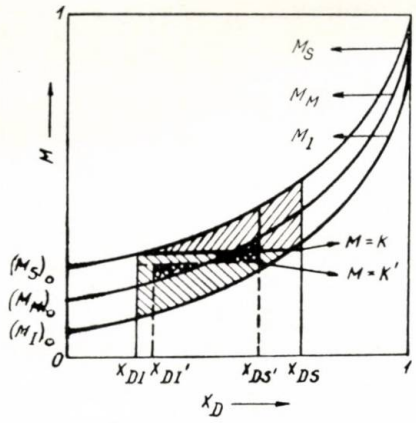


Fig. 3. Deducerea grafică a raportului $x_0/x_D = K'$ (optim) între $x_{DI'}-x_{DS'}$.

Cînd $x'_D = 0$, avem:

$$(1/N_I)_0 = \alpha_S^{n_e+1} \qquad (5a)$$

respectiv:

$$(1/N_S)_0 = \alpha_I^{n_e+1} \qquad (5b)$$

Punînd condiția exprimată prin formula (2), în cazul de față se poate scrie:

$$K = (N_S)_{x'_{DI}} = (N_I)_{x'_{DS}},$$

ceea ce duce, prin intermediul ecuațiilor (4*a*) și (4*b*), la:

$$\frac{1}{\alpha_I^{n_e+1}\,(1-x'_{DI}) + x'_{DI}} = \frac{1}{\alpha_S^{n_e+1}\,(1-x_{DS}) + x'_{DS}},$$

de unde:

$$x'_{DS} = \frac{\alpha_S^{n_e+1} - \alpha_I^{n_e+1}\,(1-x'_{DI}) - x'_{DI}}{\alpha_S^{n_e+1} - 1} \qquad (6)$$

sau:

$$x'_{DS} = \frac{\alpha_S^{n_e+1} - (1/N_S)_{x'_{DI}}}{\alpha_S^{n_e+1} - 1} \qquad (6')$$

Pentru $x'_{DI} = 0$, se găsește:

$$x'_{DS} = \frac{\alpha_S^{n_e+1} - \alpha_I^{n_e+1}}{\alpha_S^{n_e+1} - 1}. \qquad (6'')$$

În mod asemănător avem:

$$x'_{DI} = \frac{\alpha_I^{n_e+1} - \alpha_S^{n_e+1}\,(1-x'_{DS}) - x'_{DS}}{\alpha_I^{n_e+1} - 1} \qquad (7)$$

sau:

$$x'_{DI} = \frac{\alpha_I^{n_e+1} - (1/N_I)_{x'_{DS}}}{\alpha_I^{n_e+1} - 1} \qquad (7')$$

Pe baza presupunerii unei analogii între variația raportului x_0/x_D în cazul refluxului total (n) și parțial (M), analogie care s-a verificat prin numeroase aplicații numerice, se poate afirma că intervalul de echivalență maxim posibil, exprimat prin diferența $x_{DS}-x_{DI}$ se lărgește o dată cu creșterea lui:

— $\Delta\alpha/\alpha$ (eroarea relativă a lui α),

— R și n.

Exemple de utilizare a formulelor

a) Stabilirea intervalului $0 - x_{DS}$ cel mai larg posibil, în care se poate găsi un raport x_0/x_D constant în limitele de variație determinate de oscilațiile lui α.

Se consideră sistemul $HSiCl_3-BCl_3$ și se presupune că α rămîne constant și egal cu 1,9 în regiunea apropiată de origine a curbei (vezi și [1]). Eroarea de determinare a lui α se ia $\Delta\alpha = \pm 0{,}01$. Deci, $\alpha_S = 1{,}91$, iar $\alpha_I = 1{,}89$.

Pentru a ne putea da seama de eroarea care poate afecta valoarea lui α ne referim la expresia lui:

$$\alpha = \frac{y}{1-y}\Big/\frac{x}{1-x},$$

de unde:

$$\Delta\alpha \approx d\alpha = \frac{1-x}{x}\,\frac{dy}{(1-y)^2} - \frac{y}{1-y}\,\frac{dx}{x^2}.$$

Presupunînd, pentru simplificarea calculului, că valoarea lui α s-a dedus din media aritmetică a valorilor lui x și y determinate experimental, găsindu-se:

$$\frac{0{,}001898}{0{,}998102}\Big/\frac{0{,}001}{0{,}999} = 1{,}9$$

și că erorile medii la determinarea lui x și y au fost:

$$\Delta x = \Delta y \approx dx = dy = \pm\,0{,}0001,$$

rezultă:

$$\Delta\alpha\,(\text{maxim}) = 0{,}2905$$
$$\Delta\alpha\,(\text{minim}) = 0{,}0899.$$

Fie: $R = 5$ și $n = 20$. Din formula (1') se deduce:

$$(M_S)_0 = \frac{1}{\alpha_I + R\,(\alpha_I - 1)}\left\{1 - \left[\frac{R}{\alpha_I\,(R+1)}\right]^{n+1}\right\} + \left[\frac{R}{\alpha_I\,(R+1)}\right]^{n+1}.$$

Înlocuind valorile numerice se obține:

$$(M_S)_0 = 0{,}1577 = K.$$

Acest raport constant, K, este valabil atunci cînd x_D variază (în cursul distilării) de la 0 la x_{DS}.

În vederea determinării valorii lui $x_{DS'}$ se pune condiția:

$$(N_S)_0 = (M_S)_0.$$

Prin intermediul ecuației (4*b*), aceasta dă:

$$(N_S)_0 = \frac{1}{\alpha_I^{n_e+1}} = 0{,}1577,$$

de unde: $n_e + 1 = 2{,}901$.

Înlocuind n_e în formula (6''), se găsește:

$$x'_{DS} = \frac{1{,}91^{2{,}901} - 1{,}89^{2{,}901}}{1{,}91^{2{,}901} - 1} = 0{,}035.$$

Din $x'_{0S}/x'_{DS} = 0{,}1577$ rezultă: $x'_{0S} = 0{,}00552$.

Pentru $x_D = 0{,}035$, formula lui S m o k e r dă (cu $\alpha_S = 1{,}91$): $x_0 = 0{,}004667$, adică:

$$(M_I)_{x'_{DS}} = \frac{0{,}004667}{0{,}035} =$$
$$= 0{,}1334 < K = (M_S)_0$$

Deci, s-a stabilit că cel mai larg interval de echivalență posibil (în care x_0/x_D poate fi considerat constant) se întinde de la $x_0 = x_D = 0$ pînă dincolo de $x'_{0S} = 0{,}00552$ sau $x'_{DS} = 0{,}035$.

b) Să vedem care este valoarea optimă a raportului x_0/x_D între limitele de variație ale lui x_D (sau x_0) date ? Se propune, de exemplu, să se calculeze $x_0/x_D = K'$ (optim) pentru cazul cînd, în timpul distilării, x_D descrește de la $x_{DS'} = 0{,}035$, pînă la o valoare extrem de mică, practic egală cu zero. Adică $x_{DI} = 0$. Celelalte date ale problemei rămîn cele de la punctul precedent.

Din ecuația (1') se calculează, luînd $\alpha_M = 1{,}9$:

$$(M_M)_0 = 0{,}1563,$$

iar din formula S m o k e r:

$$(M_M)_{x_{DS'}} = 0{,}035 = \frac{0{,}005867}{0{,}035} = 0{,}1676.$$

Avem:

$$\frac{(M_M)_{x_{DS'}} + (M_M)_0}{2} = K' = 0{,}1620.$$

c) Conform celor enunțate mai sus, intervalul de echivalență cel mai îngust (pentru un $\Delta\alpha/\alpha$ dat) corespunde lui R și n minime. În cazul exemplului din [1], aceasta implică $R = 1$ și $n = 1$.

Pentru $\alpha = 1{,}9 \pm 1$, se găsește:

— din formula (1'): $(M_S)_0 = K = 0{,}4321$;

— din formula (4*b*): $n_e + 1 = 1{,}428$;

— din formula (6''): $x'_{DS} = 0{,}2219$;

iar $x'_{0S} = 0{,}09588$.

Tabela 1a

CALCULUL LUI $x_0/x_D = K'$ (OPTIM) PENTRU DIVERSE VALORI ALE LUI R, n ȘI x_D^0 ; $\alpha = 1{,}9 \pm 0{,}1$; $x_{DI} = 0$

Nr. crt.	R	n	x_D^0	x_0^0 (din formula Smoker cu $\alpha = 1{,}9$)	$(M_M)_{x_D^0}$ ($x_D^0 = x_{DS'}$)	$(M_M)_0$	$\frac{x_0}{x_D} = K' = \frac{(6)+(7)^*}{2}$
1	*2*	*3*	*4*	*5*	*6*	*7*	*8*
1	1	20	0,2219	0,08778	0,3957	0,3572	0,3765 (0,357)
2	5	20	0,2219	0,04846	0,2184	0,1563	0,1874 (0,1563)
3	25	20	0,2219	0,02117	0,09993	0,04099	0,07046 (0,041)
4	50	20	0,2219	0,00862	0,03882	0,02132	0,03007 (0,0213)
5	1	20	0,1000	0,03778	0,3778	0,3572	0,3675 (0,357)
6	50	20	0,1000	0,002153	0,02153	0,02132	0,02143 (0,0213)
7	50	10	0,1000	0,002231	0,02231	0,02200	0,02216 (0,02198)
8	50	1	0,1000	0,03036	0,3036	0,2819	0,2928 (0,2818)

* În paranteză s-au trecut valorile K găsite prin metoda de calcul din articolul [1] (K este independent de x_D).

Tabela 1b

CALCULUL PROCENTAJULUI DE DISTILAT — 100 D/B_0 — CARE TREBUIE ÎNDEPĂRTAT DIN BLAZ, PRIN RECTIFICARE DISCONTINUĂ, ÎN SCOPUL REDUCERII CONCENTRAȚIEI DE BCl_3 DIN $HSiCl_3$ DE 10^7 ORI *

Nr. crt.	$x_0^0 \cdot 10^2$	$x_0^f \cdot 10^9$	$1/K' - 1$	$\lg(1 - D/B_0)$	$1 - D/B_0$	$100\ D/B_0$
1	*2*	*3*	*4*	*5*	*6*	*7*
1	8,778	8,778	1,656 (1,80)	$\bar{5}$,773 ($\bar{4}$,115)	$5{,}929.10^{-5}$ ($1{,}3.10^{-4}$)	99,99% (99,99%)
2	4,846	4,846	4,337 (5,40)	$\bar{2}$,386 ($\bar{2}$,702)	0,02377 (0,0504)	97,62% (94,95%)
3	2,117	2,117	13,19 (23,4)	$\bar{1}$,4694 ($\bar{1}$,701)	0,2947 (0,503)	70,53% (49,70%)
4	0,862	0,862	32,28 (45,9)	$\bar{1}$,7832 ($\bar{1}$,8475)	0,6070 (0,704)	39,30% (29,60%)
5	3,778	3,778	1,720 (1,80)	$\bar{5}$,93 ($\bar{4}$,115)	$8{,}511.10^{-5}$ ($1{,}3.10^{-4}$)	99,99% (99,99%)
6	0,2153	0,2153	45,67 (45,9)	$\bar{1}$,8468 ($\bar{1}$,8475)	0,7028 (0,704)	29,72% (29,60%)
7	0,2231	0,2231	44,13 (44,5)	$\bar{1}$,8414 ($\bar{1}$,8427)	0,6941 (0,6961)	30,59% (30,39%)
8	3,036	3,036	2,415 (2,548)	$\bar{3}$,1015 ($\bar{3}$,252)	0,001263 (0 001786)	99,87% (99,82%)

* Calculul s-a făcut cu ajutorul formulei (12'') din articolul [1], scrisă sub forma:

$$\lg(1 - D/B_0) = \frac{\lg x_0^f - \lg x_0^0}{1/K' - 1}$$

Pentru comparație, în coloanele *4*, *5*, *6* și *7* ale tabelei 1*b* s-au trecut în paranteză valorile obținute prin metoda de calcul din [1].

Deci, în intervalul 0—0,2219 ($= x'_{DS}$) se va putea găsi un raport x_0/x_D constant în limitele hotărîte de variațiile posibile ale lui α între 1,8 și 2,0 pentru orice $R \geqslant 1$ și $n \geqslant 1$.

(Se reamintește că x_{DS} real, adică cel calculat din ecuația S m o k e r, este mai mare decît x'_{DS}.)

d) Calculul raportului x_0/x_D constant optim pentru unele valori ale lui R, n și $x_D^0 < x_{DS}$, luînd ca bază datele problemei din articolul [1].

Se urmărește reducerea conținutului de BCl_3 în $HSiCl_3$ din blaz de 10^7 ori.

Rezultatele calculelor sînt cuprinse în tabelele 1*a* și 1*b*.

Notațiile folosite

x_0 — fracția molară a componentului mai volatil în blaz;

x_0^0 — idem, înainte de începerea colectării distilatului ($D = 0$);

x_0^f — idem, la sfîrșitul rectificării (după colectarea a D moli distilat);

x_D — fracția molară a componentului mai volatil în distilat;

x_D^0 — idem, cînd $D = 0$;

x_0^f — idem, la sfîrșitul rectificării;

$x_{0I} - x_{0S}$ — limitele inferioară și superioară ale intervalului de echivalență cel mai larg posibil, exprimate în fracția molară a componentului mai volatil în blaz;

$x_{DI} - x_{DS}$ — idem, exprimate în fracția molară a componentului mai volatil în distilat;

$x'_{0I}, x'_{0S}, x'_{DI}, x'_{DS}$ — limitele explicate anterior, dar calculate din ecuația Fenske (reflux total);

$x_{0I'}, x_{0S'}, x_{DI'}, x_{DS'}$ — limitele unui interval de echivalență mai îngust decît cel mai larg posibil;

$K = x_0/x_D$ — constant (în general);

K' — valoarea optimă a raportului K între $x_{DI'}$ și $x_{DS'}$;

M — valoarea raportului x_0/x_D calculată din ecuația Smoker;

N — valoarea raportului x_0/x_D calculată din ecuația Fenske;

M_S, M_I, M_M — valorile superioară, inferioară și medie ale lui M;

N_S, N_I, N_M — idem, pentru N;

$\alpha_S, \alpha_I, \alpha_M$ — idem, pentru α;

$(M_S)_0, (M_I)_0, (M_M)_0, (N_S)_0, (N_I)_0, (N_M)_0$ — valorile lui M_S, M_I etc. pentru $x_0 = x_D = 0$;

$(M_S)_{x_{0I}}, (M_I)_{x_{0I}}$ etc. — valorile lui M_S, M_I etc. pentru $x_0 = x_{0I}$. Notațiile sînt similare pentru celelalte valori ale lui x (de exemplu $x_D = x_{DS}$);

n — număr de talere teoretice;

n_e — numărul de talere teoretice pentru care avem $N = M$;

R — raport de reflux; $m = \dfrac{R}{R+1}$; $b = \dfrac{x_D}{R+1}$;

α — volatilitate relativă;

D — moli de distilat colectat.

Bibliografie

1. W o h l, A. În: Rev. Chim. **13**, nr. 6, iun. 1962, p. 351—355.
2. W o h l, A. În: Rev. Chim. **14**, nr. 3, febr. 1963, p. 90—94.
3. T h o m s o n, G. W. și B e a t t y, H. A. În: Ind. Eng. Chem. **34**, nr. 9, sept. 1942, p. 1 124—1 130.
4. * * * Technique of organic chemistry. Vol. IV: Distillation, Arnold W e i s s b e r g e r, Ed. Intersciences Publishers, Inc. New York, 1951.

H. S a n i e l e v i c i, L. F l o r u și M. C i b u

POSIBILITĂȚI DE VALORIFICARE A *O*-NITROETILBENZENULUI ÎN DOMENIUL COLORANȚILOR

La fabricarea cloramfenicolului — cloromicetinei — se pornește de la *p*-nitroetilbenzen obținut, la rîndul său, prin nitrarea cu amestec sulfonitric a etilbenzenului [1]. Alături de izomerul para, la nitrare se obține o cantitate mare (47%) de *o*-nitroetilbenzen, care rămîne ca deșeu.

o-nitroetilbenzenul poate fi redus la *o*-etilanilină cu fier, în prezență de electrolit, în aceleași condiții ca și la obținerea anilinei din nitrobenzen.

Autorii și-au propus căutarea unor posibilități de utilizare a *o*-nitroetilbenzenului, respectiv a produsului de reducere a *o*-etilanilinei.

o-etilanilina este un lichid incolor [2], care la lumină se îngălbenește. Fierbe la 209—210°C (760 mm col. Hg), 95—96°C (10 mm col. Hg), are densitatea $D^{22} = 0{,}938$ și indicele de refracție $n_D^{22} = 1{,}5584$. Este puțin solubilă în apă, ușor solubilă în alcool și eter.

S-au încercat trei posibilități de utilizare a *o*-etilanilinei, și anume:

1. Nitrarea *o*-etilanilinei, cu obținerea unei nitroamine care să poată fi folosită drept bază pentru coloranții de developare.

2. Condensarea *o*-etilanilinei cu ester acetilacetic, pentru a se obține *o*-etilanilidă acetilacetică și utilizarea acesteia la prepararea unui pigment de tip galben Hansa.

3. Obținerea unui colorant azoic prin cuplarea *o*-etilanilinei diazotate cu acidul acetil H.

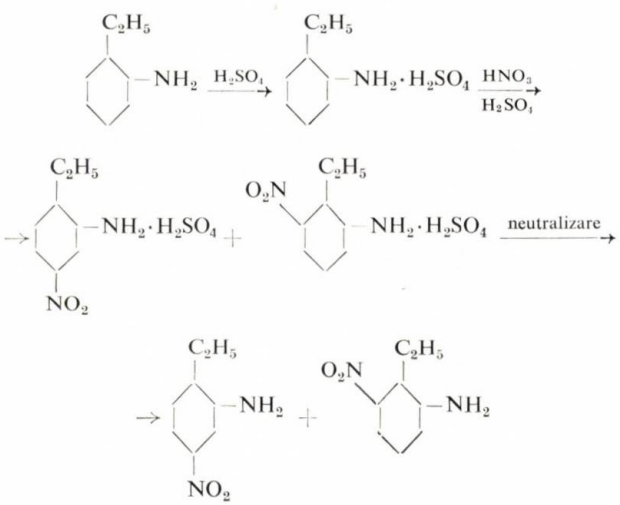
1. Nitrarea *o*-etilanilinei

Literatura de specialitate nu indică posibilități precise de nitrare a *o*-etilanilinei pentru obținerea 4-nitro-2-aminoetilbenzenului. În lucrarea [3] se obține 4-nitro-2-aminoetilbenzen cu punct de topire = 60,5—61,5°C, prin nitrarea *o*-acetilaminoetilbenzenului și hidroliza nitromasei obținute. Se obține, cu randamente mici, produsul dorit, care trebuie separat de izomerul 5-nitro-2-aminoetilbenzen. Metoda este greoaie și nu se pretează la industrializare.

În lucrarea [4] se indică folosirea 4-nitro-2-aminoetilbenzenului ca bază, cu precizarea că poate fi obținut prin nitrarea în acid sulfuric concentrat a *o*-etilanilinei. Se obține un produs cu punct de topire = 59—60°C. Nu se indică condițiile de nitrare, separarea sau randamentele reacției.

Acestea fiind singurele surse din literatura de specialitate referitoare la obținerea 4-nitro-2-aminoetilbenzenului, autorii și-au propus să încerce nitrarea *o*-etilanilinei cu amestec sulfonitric în condițiile de lucru utilizate la nitrarea produsului similar — *o*-toluidina — cînd se obține 4-nitro-2-aminotoluen, cu circa 4—5% izomer 6-nitro-2-aminotoluen, condiții descrise foarte amănunțit în lucrarea [5]. Nitrarea *o*-toluidinei după acest procedeu se efectuează în acid sulfuric concentrat, la temperaturi ce nu trebuie să depășească — 10°C. În final, nitromasa se toarnă peste apă, pentru diluare pînă la o anumită concentrație de acid sulfuric, cînd precipită sulfatul 4-nitro-2-aminotoluenului (sulfatul 6-nitro-2-aminotoluenului, fiind mai ușor solubil, în aceste condiții rămîne în soluție), care se filtrează, iar apoi se trece la bază liberă prin alcalinizare cu amoniac.

Similar cu nitrarea *o*-toluidinei, nitrarea *o*-etilanilinei trebuie să se desfășoare după reacțiile următoare:



Păstrîndu-se raporturile arătate în [5] pentru *o*-toluidină, s-a efectuat nitrarea *o*-etilanilinei în mod asemănător, dizolvînd *o*-etilanilina în acid sulfuric și nitrînd la temperaturi între —10 și —12°C. După terminarea reacției masa s-a turnat peste o anumită cantitate de apă (indicată în [5]), în scopul precipitării sulfatului nitroaminei. Precipitarea nu a avut loc, sulfatul nitroaminei fiind probabil mai solubil, în aceste condiții, decît sulfatul 4-nitro-2-aminotoluenului.

Încercările de a neutraliza nitromasa la rece cu Na_2CO_3, NaOH sau NH_3 au dus la formarea unui produs neomogen, uleios, care la filtrare trece parțial în filtrat. Consumul mare de alcalii necesar la neutralizare, pe de o parte, și produsul neuniform ce se obține — probabil amestec de izomeri 4-nitro-2-aminoetilbenzen și 6-nitro-2-aminoetilbenzen —, pe de altă parte, nu reprezintă o metodă eficientă de prelucrare a nitromasei.

Tabela 1

VARIAȚIA RANDAMENTELOR ÎN SULFAȚI DE NITROAMINĂ PRECIPITAȚI ÎN FUNCȚIE DE CANTITATEA DE APĂ FOLOSITĂ LA DILUARE

S-a lucrat cu 60,5 g (0,5 moli) *o*-etilanilină

Nr. crt.	Apa folosită la diluare,	Sulfații de nitroamină precipitați la diluare		Nitroamina în soluția rămasă,
	ml	g	%	%
1	240	(cantitatea indicată în lucrarea [5]		85
2	300	53,5	41	48
3	500	75	57	35
4	700	75	57	30
5	860	79	59	30
6	900	88	67	25
7	1 200	81	62	28

Deoarece a rezultat că solubilitatea sulfaților de 4-nitro-2-aminoetilbenzen și 6-nitro-2-aminoetilbenzen este diferită în condițiile de lucru de aceea care se obține la nitrarea *o*-toluidinei, s-au căutat condițiile optime pentru precipitarea sulfaților nitroaminelor.

Astfel, menținîndu-se condițiile de reacție neschimbate, s-a variat cantitatea de apă peste care s-a turnat nitromasa. În acest fel s-a reușit să se izoleze 2/3 din produsul nitrat sub formă de sulfat (tabela 1).

Deoarece la turnarea nitromasei peste apă se obțin, alături de sulfații nitroaminelor, și mici cantități de rășini, nitromasa diluată se încălzește la circa 60°C cu cărbune, se filtrează de rășini, iar apoi filtratul se răcește circa 4 ore sub agitare, la 5—10°C, cînd precipită sulfații nitroaminelor, de culoare galbenă, care, după uscare, prezintă un interval de topire la 140—152°C. Acest lucru demonstrează existența unui amestec de izomeri.

Prin alcalinizarea sulfaților separați cu amoniac se obține o bază de culoare galben-portocalie, cu punct de topire = 45—50°C, care încă mai are un aspect uleios. Prin trecerea ei în clorhidrat — cu acid clorhidric concentrat—și realcalinizare se obține, după efectuarea a două—trei operații de acest gen, 4-nitro-2-aminoetilbenzen pur, cu punct de topire = 60°C.

Întrucît, însă, scopul lucrării nu a fost obținerea unor produși chimic puri, ci găsirea unor posibilități de utilizare a nitroaminelor — individuale sau în amestec —, nu s-a cercetat posibilitatea obținerii de randamente în amină pură. Încercările de nitrare la temperaturi mai ridicate, între 0 și 5°C, au dus

la rezultate mai slabe, obținîndu-se cantități mari de rășini. Folosirea unei cantități mai mici de acid sulfuric duce, spre sfîrșitul nitrării, la blocarea agitatorului, din cauza cristalizării sulfaților.

Din încercările efectuate, reiese că poate fi folosită ca rețetă optimă de nitrare și prelucrare a nitromasei următoarea rețetă: dizolvarea sub agitare, la o temperatură ce nu trebuie să depășească 35°C, a 60,5 g (0,5 moli) *o*-etilanilină în 310 g (circa 3 moli) acid sulfuric 98%. Se formează sulfatul aminei, care în timp se solubilizează. Apoi masa se răcește la —10 pînă la —12°C, și la această temperatură se picură, timp de 5—6 ore, sub o bună agitare, 33,5 g (0,502 moli) acid azotic 98%. Se mai agită încă 2 ore la —5 pînă la —10°C, iar apoi nitromasa se picură

Tabela 2

REZISTENȚELE VOPSIRILOR OBȚINUTE PRIN CUPLAREA SULFAȚILOR NITROAMINOETILBENZENULUI DIAZOTAȚI CU DIVERȘI AZONAFTOLI

Azonaftolul cu care s-a cuplat		A	OT	AN	PA	OA	OE
Rezistența la lumină		4—5	4—5	4—5	4—5	4—5	4—5
Rezistența la spălat la 100°C	*a*) decolorare	5	5	5	5	5	5
	b) cedare pe material alb	4—5	4—5	4—5	4—5	4—5	4—5
Rezistența la hipoclorit		5	5	4—5	5	4	4
Ronjare	*a*) neutră	4	4	4	4	4	4
	b) alcalină	4—5	4	4—5	4—5	5	4—5

Azonaftol A = anilida acidului 2,3-hidroxinaftoic.
Azonaftol OT = *o*-toluidida acidului 2,3-hidroxinaftoic.
Azonaftol AN = α-naftalida acidului 2,3-hidroxinaftoic.
Azonaftol PA = *p*-anisidida acidului 2,3-hidroxinaftoic.
Azonaftol OA = *o*-anisidida acidului 2,3-hidroxinaftoic.
Azonaftol OE = *o*-etilanilida acidului 2,3-hidroxinaftoic.

Notă: azonaftol OE a fost sintetizat de ICECHIM pe bază de *o*-etilanilină tot în vederea utilizării *o*-nitroetilbenzenului.

sub agitare peste 900 ml apă, la 25—30°C, timp de o oră. Nitromasa diluată se încălzește la circa 60°C cu cărbune, se filtrează caldă, iar filtratul se răcește la 0°C, sub agitare timp de 4 ore, cînd precipită sulfații nitroaminelor, de culoare galben-portocalie, care se filtrează. Se obțin circa 88 g produs, ceea ce reprezintă un randament de 67% în produs nitrat.

Soluțiile acide rămase la filtrarea sulfaților conțin o cantitate apreciabilă de nitroamine. Neutralizarea lor pentru obținerea nitroaminelor libere — sub formă de bază — duce la consum mare de alcalii și la obținerea unui produs neomogen și uleios.

De aceea s-a procedat la neutralizarea parțială a acidului sulfuric din soluție cu var — pînă la un *p*H încă acid pe hîrtie de Congo, atît de acid încît aminele să rămînă în soluție ca sulfați —, filtrarea ghipsului format și folosirea soluției acide de nitroamine pentru obținerea unor coloranți azoici.

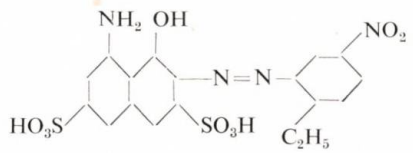
Atît sulfații precipitați cît și soluțiile de nitroamină au fost analizate prin diazotare, în condiții obișnuite.

Probele coloristice efectuate de către Laboratorul central coloristic al M.I.P.C. au dat rezultate identice, atît cu amina purificată, 4-nitro-2-aminoetilbenzenul, cît și cu amestecul de sulfați ai nitroaminelor.

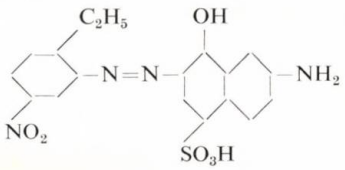
Folosirea amestecului de sulfați ai nitroaminelor drept bază pentru cuplare cu diverși azonaftoli a dat rezultate bune, după cum se vede din tabela 2, în care se arată diversele rezistențe ale vopsirilor obținute, prin cuplare cu azonaftoli fabricați în țară. Toate vopsirile prezintă nuanțe foarte frumoase de roșu,

Așa cum s-a arătat, după reducerea acidității mediului cu var și filtrare, soluțiile s-au diazotat și cuplat în condiții obișnuite, obținîndu-se următorii coloranți:

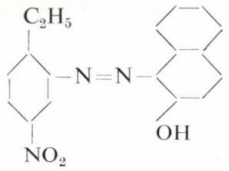
1. Cuplarea cu acid H în mediu slab alcalin dă un colorant violaceu:



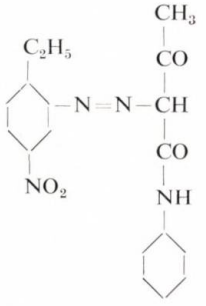
2. Cuplarea cu acid gama în mediu slab alcalin dă un colorant roșu:



3. Cuplarea cu β-naftol în mediu slab acid a dat un pigment roșu-orange:



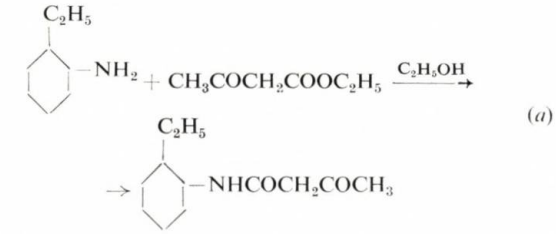
4. Cuplarea cu acetoacetanilidă în mediu slab acid a dat un pigment galben:



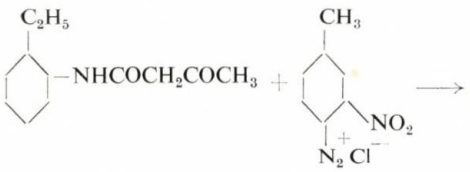
Acești coloranți au fost preparați pentru a se vedea dacă există posibilitatea folosirii aminelor reziduale din filtratul acid în vederea micșorării

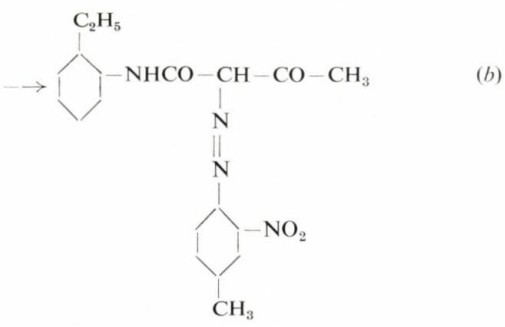
prețului de cost al produsului principal, dacă nuanțele acestor coloranți și proprietățile lor se situează la un nivel acceptabil pentru folosire. Coloranții obținuți, bineînțeles nedescriși în literatura de specialitate, sînt calitativ la nivelul unor produși similari și arată că această cale de recuperare a unei părți din amină poate fi încă lărgită.

2. **Condensarea *o*-etilanilinei cu ester acetilacetic și obținerea unui nou pigment galben prin cuplarea *o*-etilanilidei acetilacetice obținute cu *m*-nitro-*p*-toluidină diazotată**



(*a*)





(*b*)

Condensarea *o*-etilanilinei cu ester acetilacetic nu este descrisă în literatura de specialitate. S-a lucrat după rețeta dată în lucrarea [6], modificată în ceea ce privește catalizatorul folosit (în loc de piridină, s-a lucrat cu trietanolamină) și în privința solventului (s-a lucrat cu xilen). Modul de lucru a fost următorul:

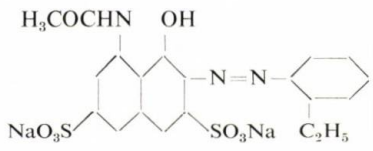
Într-un balon cu trei gîturi, de 1,5 l, prevăzut cu pîlnie de picurare, termometru și coloană de distilare cu încălzire electrică, la capătul căreia s-a prevăzut un refrigerent descendent, cu termometru de control al temperaturii distilatului, se introduc 650 ml xilen și 3 g trietanolamină. Soluția de trietanolamină conține 40% trietanolamină și 60% alcool etilic. Se aduce conținutul balonului la fierbere și se culeg 10 ml distilat format din alcool și xilen. Prin pîlnia de picurare se introduce cantitatea corespunzătoare de ester acetilacetic 150 g (1,15 moli), în așa fel încît temperatura în balon să nu coboare sub 100°C. Se aduce din nou la fierbere conținutul balonului, și timp de $2^1/_2$ ore se picură o soluție formată din 121 g (1 mol) *o*-etilanilină în 150 ml xilen. Alcoolul format în urma condensării se distilă continuu prin capul coloanei cu umplutură de inele Raschig de sticlă, la o temperatură de 78—80°C. După adăugarea *o*-etilanilinei se mai fierbe o oră, timp în care se culeg circa 340 ml distilat (alcool și xilen). În final, în baia de ulei în care se află balonul se ajunge la 165—170°C, în balon la 142—145°C, iar temperatura distilatului ajunge la 120°C.

Soluția din balon se trece fierbinte într-un pahar, care, la răcire, după cîteva ore, depune cristalele de *o*-etilanilidă acetilacetică, care se filtrează, se spală cu puțin xilen și se usucă la 60°C.

Se obțin 125 g *o*-etilanilidă acetilacetică, cu punct de topire 90°C, și cristale incolore (randament 61%).

Pentru obținerea unui pigment de tipul pigmentului Galben Hansa G, s-a cuplat *o*-etilanilida acetilacetică cu *m*-nitro-*p*-toluidină diazotată în condițiile arătate în lucrarea [6] pentru anilida acetilacetică. În final s-a obținut cu randament cantitativ un pigment galben, care prezintă aceleași calități ca și pigmentul Galben Hansa G.

3. **Obținerea unui colorant prin cuplarea *o*-etilanilinei diazotate cu acidul acetil H**



Diazotarea *o*-etilanilinei și cuplarea ei cu acidul acetil H au fost făcute prin analogie cu coloranții respectivi preparați din anilină sau *o*-toluidină cu acidul acetil H.

În lucrările [6] și [7] se indică atît condițiile de acetilare a acidului H cît și cele de cuplare cu anilină sau *o*-toluidină diazotată, cu obținerea colorantului.

În încercările efectuate s-a lucrat în modul următor: într-un pahar Berzelius de 400 ml se dizolvă sub agitare la 50°C 35 g acid H 100% (1 mol) în 200 ml apă alcalinizată cu 6 g hidroxid de sodiu. Cu ajutorul unei pîlnii de picurare cu tub, care se termină sub nivelul lichidului, se picură, la 25°C, timp de 30 min, 17 g anhidridă acetică. Se mai agită 2—3 ore la temperatura camerei, iar apoi se adaugă 25 g Na_2CO_3 și se încălzește masa la 90—95°C timp de o oră, adăugînd apa ce se evaporă.

Soluția bazică de acid acetil H, răcită, se folosește direct la cuplare.

12,1 g (0,1 moli) *o*-etilanilină se diazotează prin amestecare cu 30 ml apă caldă și 25 ml acid clorhidric concentrat, răcire prin adăugare de gheață pînă la 0°C și picurare de 7 g $NaNO_2$ sub formă de soluție 20%. După terminarea diazotării soluția diazotată se toarnă peste soluția răcită de acid acetil H. Cuplarea decurge repede. Se lasă sub agitare 2—3 ore, iar apoi se salifiază, cînd precipită colorantul roșu, care se filtrează și se usucă la 50°C.

Din vopsirile efectuate cu acest colorant a rezultat că rezistențele sînt cel puțin tot atît de bune ca cele ale colorantului similar (Roșu acid strălucitor 3A) (pe bază de *o*-toluidină și acid acetil H).

Concluzii

Din încercările efectuate rezultă posibilitatea utilizării *o*-etilnitrobenzenului, respectiv a *o*-etilanilinei, pe mai multe căi, cu obținerea unor produși utili industriei coloranților.

Procesele de obținere a sulfaților nitroaminelor, coloranților și pigmenților sînt simple și se pretează la o industrializare fără investiții de utilaj.

Din lucrare rezultă posibilitatea de a se găsi și alte forme de utilizare a *o*-nitroetilbenzenului în industria de coloranți.

Bibliografie

1. Ciorănescu, E. Medicamente de sinteză, București, Ed. tehnică, 1957.
2. *** Slovar organiceskih soedinenii, Moskva, 1949.
3. Corwin-Hausch. În: J. Org. Chem. **20**, 1955, p. 1 026.
4. *** Patent englez 840804 (Höchst), 1960, (C.A. **55**, nr. 3, mart. 1961, p. 3 069).
5. *** În: BIOS 1149, p. 19.
6. Fierz, D. și Blangey, L. Osnovnie proțesi sinteza krasitelei, Moskva 1957, p. 130, 237, 239.
7. Cekalin, M. A. și Eremin, F. F. Fabricarea coloranților azoici (trad. din limba rusă), București, Ed. tehnică, 1954.

Institutul politehnic — București.

Cronică

Sesiune tehnico-științifică

În cadrul acțiunilor pentru ridicarea nivelului tehnic al producției, sub îndrumarea organizației de partid, comitetul sindicatului, în colaborare cu conducerea tehnico-administrativă, a organizat în cursul lunii iulie, în cadrul Fabricii de antibiotice — Iași, o sesiune tehnico-științifică, la care au participat ingineri, biologi și tehnicieni. S-au prezentat opt referate, în care s-au expus 14 probleme legate de schimbul de experiență și de sintetizări generale din domeniul microbiologiei.

I. Atudosiei și M. Gavrilescu au expus referatul « *Importanța aplicării schimburilor de experiență în fermentația antibioticelor* », arătînd între altele că adoptarea unor soluții tehnice rezultate din schimburile de experiență cu țările de democrație populară a determinat scăderi substanțiale de preț de cost, o lărgire a sortimentelor și îmbunătățirea calității produselor fabricii.

R. Lewin a arătat în referatul « *Orientări noi în industria microbiologică* » că valorificarea particularităților specifice ale metabolismului microorganismelor permite efectuarea economică a unor sinteze dificile. În acest fel se obțin substanțe fiziologice foarte active. Referatul a trecut în revistă antibioticele, vitaminele și enzimele; s-a arătat perspectiva culturii industriale a celulelor unor țesuturi animale și vegetale pentru fabricarea hormonilor și alcaloizilor. La capitolul probleme tehnologice s-a relevat importanța automatizării și a fermentării în regim continuu.

G. Alupei, M. Magazin și R. Bostan au prezentat în referat « *Selecția tulpinelor producătoare de antibiotice* ». Demonstrînd importanța selecției dirijate, s-au menționat procedeele cele mai adecvate. Referenții s-au referit la schimburile de experiență efectuate cu țările lagărului socialist, care au confirmat necesitatea introducerii selecției naturale la toți producătorii de antibiotice.

A. Donose-Pisică a prezentat lucrarea « *Obținerea neomicinei prin biosinteză* », de la selecționarea tulpinelor producătoare pînă la realizarea unei fermentări experimentale, studiind simultan în mod amănunțit morfologia microorganismului și dinamica procesului de biosinteză.

S. Ionescu-Sabin și W. Unterman au expus « *Procedee îmbunătățite de extracție și purificare a antibioticelor* ». Lucrarea a arătat modificările tehnologice realizate în producție pe baza studierii materialului cules din schimburile de experiență, arătînd totodată și avantajele imediate rezultate pentru scăderea prețului de cost și pentru ridicarea calității.

J. Eisenfeld a prezentat lucrarea « *Dinamica creșterii randamentului de purificare în producția penicilinei V la fabrica de antibiotice — Iași* », menționînd eforturile depuse de colectivul sectorului de purificare și elaborarea unui procedeu tehnologic avantajos în această fază.

I. Pop și M. Budăi au expus în referat « *Problema calității în producția de antibiotice, ca rezultat al schimburilor de experiență* ». Pe lîngă aceasta, referatul a scos în evidență rezultatele colaborării cu institutele de cercetări din țară și efectul pozitiv al muncii de elaborare a monografiilor pentru Farmacopeea romînă ediția a VIII-a (ediția jubiliară).

Consfătuirea s-a încheiat cu un referat de sinteză prezentat de M. P. Toma, « *Despre aplicațiile antibioticelor și perspectivele acestor aplicații* ». S-au arătat tendințele actuale de « reîntinerirea penicilinei » și « renovarea tetraciclinelor » și s-a dat o tabelă sinoptică a antibioticelor în sectoarele economice, în medicina veterinară, în zootehnie, ca stimulent al creșterii, în conservarea alimentelor etc.

Din lucrările consfătuirii s-a desprins orientarea ca pe viitor să se intensifice schimburile de experiență în domeniul antibioticelor cu toate țările cu o industrie de medicamente avansată și să se acorde atenție în mod egal și problemelor legate de prelucrarea chimică a antibioticelor.

Al IV-lea Congres internațional de detergenți

Între 7 și 12 septembrie 1964, va avea loc la Bruxelles al IV-lea Congres internațional de detergenți, organizat de comitetele europene membre ale Comitetului internațional de detergenți (C.I.D.). Congresul va scoate în evidență cele mai recente progrese în cercetarea și utilizarea agenților de suprafață.

Programul științific al congresului cuprinde 3 secțiuni subîmpărțite în 17 grupe:

Secțiunea A sub conducerea profesorului F. Asinger (R.F.G.) cuprinde problemele de chimie.

Secțiunea B sub conducerea profesorului I. Th. Overbeek (Olanda) cuprinde problemele de fizică.

Secțiunea C sub conducerea profesorului C. Paquot (Franța) cuprinde problemele tehnicii de aplicare a agenților de suprafață.

Înscrierea comunicărilor respective se face pînă la 1 octombrie 1963 și depunerea textelor referatelor se va efectua pînă la 1 martie 1964 la Secretariatul general al celui de-al IV-lea Congres internațional de detergenți 49, Square Marie-Louise, Bruxelles 4, Belgia.

AL II-lea Simpozion internațional asupra coroziunii electrochimice

Sub auspiciile facultăților de electrochimie și chimie fizică ale Universității tehnice din Dresda, între 5 și 7 decembrie 1963 a avut loc al II-lea Simpozion internațional de coroziune electrochimică și pasivitate.

Pe lîngă problemele de coroziune electrochimică și pasivitate s-au discutat aspecte asupra efectului inhibitorilor și proprietăților de acoperire anodică.

Al treilea Congres internațional de cataliză

Între 20 și 25 iulie 1964 va avea loc la Amsterdam al treilea Congres internațional de cataliză.

Congresul este organizat sub auspiciile societății de chimie olandeze.

Tema congresului va fi « *Mecanismul catalizei eterogene* ». În cadrul acestei teme vor fi discutate două probleme principale:

— Descrierea moleculară a reacției catalitice și etape intermediare.

— Selectivitatea în cataliza eterogenă.

Fabricarea alcoolilor din etilenă

Procedeul folosit în Japonia permite obținerea alcoolilor cu 6—16 atomi de carbon în moleculă. Procedeul cuprinde: fabricarea trietilaluminiului (din etilenă și aluminiu în prezența hidrogenului), transformarea lui în alchilaluminiu, apoi în alcoolat și hidroliza acestuia. Procedeul este în faza-pilot, cu o producție de 5 t/lună și se preconizează construirea unei fabrici cu capacitatea de 20 000 t/an de acid laurilic.

Procedeu nou de preparare a *p*-xilenului

În U.R.S.S. s-a adăugat alcool metilic amestecurilor de compuși aromatici din care se extrage *p*-xilenul și s-a mărit randamentul de obținere a acestuia de la 50 la 87%, puritatea produsului fiind de 95%.

Randamentul mărit se obține prin fracționarea prin cristalizare a amestecurilor de hidrocarburi C_8. S-a constatat că adăugarea alcoolului metilic la aceste amestecuri permite dizolvarea *m*-xilenului, care constituie principalul obstacol la separarea *p*-xilenului.

Tendințe în industria azotului

Cu toate că industria azotului a cunoscut pe plan mondial o mare dezvoltare în ultimul deceniu, ea nu reușește să acopere cerințele, în special în țările slab dezvoltate.

Industria azotului este unicul sector al industriei chimice de mare tonaj care într-un interval de numai zece ani și-a triplat producția. În ultimii ani, indicele de creștere a capacității de producție a fost în medie de 800 000 t N, ceea ce reprezintă circa 10% din producția mondială, iar pentru anii care urmează se prevede un indice mediu de creștere și mai mare. Astfel, din cifrele comunicate de diferite țări privind noile unități de azot prevăzute a se construi în anii 1964—1965 rezultă că în această perioadă capacitatea de producție mondială va spori cu circa 6 mil. t, ceea ce reprezintă o treime din actuala capacitate de producție.

În tabela 1 se indică în mii tone producția și consumul mondial de azot în ultimii ani.

Tabela 1

Anul	1950—1951	1956—1957	1961—1962	1962—1963 estimări
Producție	5 166	9 439	14 303	15 303
Consum	4 955	9 198	14 128	15 150
Creșterea consumului față de anul anterior	650	843	1 103	1 022

Așa cum rezultă din tabela 1, consumul mondial a crescut paralel cu producția. Specialiștii apreciază că cel puțin 50% din sporul de produse agricole realizat pe plan mondial se datorește folosirii intense a îngrășămintelor chimice, în care îngrășămintele cu azot ocupă locul principal.

Consumul anual de azot la hectar arabil a marcat indici de creștere mari, mai ales în țările mai slab dezvoltate, așa cum rezultă din tabela 2.

Tabela 2

Țara	1950—1951, kg/ha	1960—1961, kg/ha	Creștere, %
Japonia	74,4	115,0	55
Olanda	71,0	96,5	56
R.F.G.	25,0	43,4	70
Franța	10,5	16,7	78
S.U.A.	5,0	14,0	180
Brazilia	0,5	3,4	580
India	0,4	1,9	375

Din producția mondială de azot, circa 16% se folosesc în scopuri tehnice, restul de 84% fiind destinate agriculturii.

Dacă se ține seamă de faptul că în unele țări slab dezvoltate două treimi din populație este subalimentată și că natalitatea anuală crește, indicii de creștere a producției de azot în anii ce urmează apar mici. Specialiștii apreciază că în țările slab dezvoltate, în care consumul anual de azot este în momentul de față de 2,7 mil. t, acesta trebuie să crească pînă în anul 1980 la 12 mil. t, pentru ca împreună cu celelalte măsuri agrotehnice industria azotului să poată contribui la rezolvarea problemei asigurării nutriției.

Indicii de creștere mari realizați de industria azotului pe plan mondial în ultimii ani, precum și perspectivele și mai mari ce se întrevăd acestui sector industrial se datoresc și faptului că în ultimul timp industria azotului a trecut de la o bază de materii prime mai greu de exploatat și mai costisitoare, cum este cărbunele, la gaze naturale și la gaze de rafinărie. În momentul de față se poate spune că aproximativ 60% din producția mondială de azot, adică circa 10 mil. t azot provin din sursă petrochimică. Acest procent variază mult de la o țară la alta, în funcție de materiile prime și de baza energetică de care dispune. Astfel, în timp ce în Norvegia hidrogenul necesar sintezei amoniacului este și astăzi obținut aproape exclusiv prin electroliza apei, în Franța gazele naturale acoperă 30% din hidrogenul necesar industriei amoniacului, în Italia 60%, iar în S.U.A. aproape 80%. În Japonia industria petrochimică acoperă numai 50% din hidrogenul necesar industriei azotului, 20% din acest necesar fiind acoperit de gaze naturale. Cărbunii au o pondere mare în industria azotului în R.F.G. (55%), în Belgia (50%), în Franța (45%) și în Olanda (60%).

Lărgirea bazei de materii prime necesare industriei azotului a permis și o descentralizare a acesteia în țările producătoare de cărbuni și în țările care dețin petrol sau gaze naturale, sau care prelucrează petrolul. De asemenea, trecerea de la vechile îngrășăminte solide la amoniacul lichefiat și la îngrășămintele concentrate a ușurat mult condițiile și cheltuielile de transport și a permis o extindere a utilizării îngrășămintelor în tot mai multe regiuni.

Din aceste motive, țările din vestul Europei, care au deținut acum două decenii 75% din producția mondială, nu mai dețin acum decît sub 37% din această producție.

Polipiromelitimidele

De curînd s-a pus la punct o nouă categorie de produşi care pot fi consideraţi drept polimeri cu o mare stabilitate termică şi care sînt obţinuţi prin copolimerizarea anhidridei piromelitice şi a unei diamine aromatice.

Studiind, în prepararea acestor produşi, un mare număr de diamine aromatice, s-a constatat că produşii obţinuţi rezistă la o încălzire în aer la 500°C la toţi solvenţii examinaţi şi se caracterizează, printre altele, printr-o mare rigiditate dielectrică.

Polimerizarea se efectuează în două etape:

— condensarea, prin care se obţine o poliamidă solubilă, temperatura fiind menţinută sub 50°C;

— încălzirea, pentru a completa condensarea polimerului şi a obţine poliimida.

Prima reacţie se poate efectua în solvenţi ca dimetilformamida şi dimetilacetamida. Apa şi acidul piromelitic trebuie să fie absenţi, pentru a se obţine un prepolimer complet solubil.

Noua tehnică de polimerizare prin iradiere

La un recent Congres al lui American Chemical Society s-a arătat că iradierea poate provoca reticularea unor polimeri consumînd a douăzecea parte din energia consumată normal, dacă se adaugă produsului supus tratării anumite substanţe chimice sensibile la radiaţii.

Produsele obţinute posedă aceleaşi proprietăţi ca şi acelea obţinute prin iradiere fără adăugare de agenţi speciali.

Printre substanţele sensibile la radiaţii care permit să se obţină rezultate interesante putem cita: acrilatul de alil şi metacrilatul de alil. S-a putut, prin folosirea acestor produşi, să se prepare polietilena, polipropilena şi poliizobutilena (aceasta din urmă prin tratamentul obişnuit se descompunea la iradiere).

Răşini vinilice conţinînd insecticide

De curînd a început în Anglia fabricarea unor compuşi de policlorură de vinil, care conţin 6,5% insecticide (Aldrin sau Dieldrin) şi care pot fi utilizaţi pentru izolarea şi protecţia cablurilor electrice. Aceşti produşi poartă denumirea comercială VYBAK DUN 235.

Folosirea bisulfitului de magneziu în fabricarea pastei de hîrtie

În Suedia, la fabricarea pastei de hîrtie prin procedeul Magnefite s-a folosit bisulfitul de magneziu. Hîrtiile obţinute din această pastă sînt suple, solide şi cu un grad mare de alb. Uzina poate produce ca produs secundar oxid de magneziu.

Procedee noi de fabricare a acidului azotic

În R. F. Germană s-a pus la punct un nou procedeu de fabricare a acidului azotic, a cărui caracteristică esenţială este folosirea căldurii de reacţie pentru producerea vaporilor supraîncălziţi, asigurînd furnizarea energiei necesare uzinei.

Se lucrează la o presiune de 7 kg şi amoniacul lichid pulverizat este amestecat cu aer purificat. Oxidarea se efectuează la 930—950°C, în prezenţa unui catalizator pe bază de platină şi rodiu. Gazele de reacţie sînt apoi răcite şi condensate parţial într-un condensator, apoi dirijate într-o coloană de absorbţie. Uzina produce 190 t acid azotic 100%/zi.

Productivitatea în cercetare

În zilele de 11 şi 12 decembrie 1963 a avut loc la Londra un simpozion despre productivitatea în cercetare, sub auspiciile Organizaţiei inginerilor chimişti. Tema simpozionului se referă atît la aplicarea rezultatelor cercetării în industrie, cît şi, mai ales, la alegerea şi organizarea cercetării, privite din punctul de vedere al acelora care o dirijează. Tema simpozionului este de mare interes pentru cercetători şi ingineri care activează în toate sectoarele industriale.

Programul simpozionului a cuprins trei secţiuni:

Secţiunea I: *O cît mai bună organizare a conducerii industriale*, cu referatele:

— factori importanţi care determină productivitatea cercetării în industria chimică;

— tehnici noi (moderne) pentru creşterea productivităţii în cercetare;

— obiectivele cercetării industriale;

— conducere şi cercetare în industrie;

— cooperarea în cercetare pentru industrii mici;

— perspectivele măririi şi dezvoltării productivităţii în cercetare.

Secţiunea II: *Organizarea şi interacţiunea succeselor în cercetare*, cu referatele:

— cercetarea — fundamentală şi industrială;

— cercetarea şi dezvoltarea ei în energia atomică;

— cercetări într-un laborator D.S.I.R.;

— productivitatea în cercetare — asociaţii de cercetare;

— economia în experimentare;

— productivitatea cercetării în industria fierului şi a oţelului;

— productivitatea într-o colaborare de cercetare industrială;

— prepararea unor polimeri de la faza laborator pînă la faza de producţie.

Secţiunea III: *Efectele progresului*, cu referatele:

— factorii morali într-o secţiune de cercetare şi dezvoltare;

— factorul de creaţie în ingineria chimică: măsurarea şi consecinţele sale;

— cercetarea în laboratoarele guvernamentale;

— cercetarea fundamentală;

— productivitatea în cercetare în C.A.T.

● ● ●

Prin introducerea unui ciclu suplimentar de oxidare şi absorbţie a trioxidului de sulf în industria acidului sulfuric s-a reuşit ca randamentul în acid faţă de bioxid de sulf să crească de la 98 la 99,5%. În procedeul obişnuit, gazele conţinînd 9—12% bioxid de sulf sînt trecute printr-o instalaţie de contact, în care 90% din bioxidul de sulf existent este oxidat la trioxid de sulf. După răcire, acestea sînt absorbite în acid sulfuric. În noul procedeu, gazele reziduale rămase după absorbţie sînt reîncălzite la circa 450°C şi introduse într-o altă instalaţie de contact, de dimensiuni corespunzătoare pentru a fi oxidate ultimele cantităţi de bioxid de sulf existente. După oxidare, aceste gaze sînt răcite şi introduse într-o instalaţie de absorbţie.

Pe acest principiu s-a construit o instalaţie de acid sulfuric cu o capacitate de producţie de 500 t acid sulfuric/zi, a cărei investiţie atinge aproximativ 1,1 mil. ruble. Dintr-o analiză economică efectuată asupra rentabilităţii instalaţiilor suplimentare de oxidare şi absorbţie a rezultat că acestea sînt justificate.

★

Pe baza unor experimentări practice s-a constatat că soluţiile diluate de fosfat de amoniu, avînd compoziţia 11—37—0, constituie un bun retardant în incendiile pădurilor. Aplicat prin pulverizare din avion, acest îngrăşămînt s-a dovedit a fi un mijloc de stingere mai economic şi mai activ decît alţi retardanţi folosiţi pînă în prezent.

Un nou procedeu pentru obţinerea directă a clorurii de vinil din gazele de cracare din rafinării a fost realizat cu bune rezultate la nivel de pilot, fapt ce a permis să se preconizeze amenajarea unei instalaţii industriale. Procedeul constă în tratarea directă a gazelor de cracare cu acid clorhidric. Acetilena conţinută în aceste gaze este trecută în clorură de vinil, care este separată din amestec. Gazele reziduale rămase, conţinînd în principal etilenă, sînt clorurate cu formare de dicloretan. Acesta din urmă este supus unui proces de cracare cu formare de clorură de vinil şi acid clorhidric, care este refolosit în circuit astfel încît nu apar produse reziduale care să pună problema valorificării lor.

Determinarea melaminei în prezenţa amelidei, amelinei şi ureei

A. Haneş, H. Roşca şi D. Săndulescu

Pentru controlul analitic al procesului de obţinere a melaminei prin termoliza ureei este necesară o metodă rapidă de determinare a melaminei.

Produsul reacţiei de termoliză a ureei, în prezenţa excesului de amoniac, conţine — în afară de uree nereacţionată — ca produşi secundari amelină şi amelidă (amide parţiale ale acidului cianuric, format intermediar) şi melam, melen şi melon (produşi de condensare ai melaminei).

Determinarea melaminei în acest produs de reacţie, bazată în general pe proprietatea melaminei — care are o slabă bazicitate — de a forma combinaţii moleculare cu un echivalent acid, întîmpină dificultăţi din pricina asemănării structurale dintre melamină şi produşii secundari de reacţie.

Metodele gravimetrice de determinare a melaminei prin precipitare cu acid picric [1] sau cu acid cianuric [2] necesită un timp îndelungat de lucru, operaţii pretenţioase şi pot duce la erori, din cauza pierderilor de picrat de melamină, respectiv cianurat de melamină, datorită fie parţialei solubilizări la operaţiile de spălare, fie eventualelor pierderi la filtrare, cauzate de fineţea precipitatului.

Titrarea melaminei cu acid clorhidirc [3] în prezenţa indicatorului mixt recomandat pentru domeniul de *p*H necesar (galben de dimetil şi albastru de metil) nu are o exactitate corespunzătoare din cauza virajului insuficient de net al indicatorilor.

Titrarea potenţiometrică a melaminei cu acid sulfuric [4] cu aparatura clasică pentru potenţiometrie este nespecifică, amelida şi amelina dînd interferenţe. Titrarea potenţiometrică cu acid clorhidric [5] necesită o aparatură specială, mai complicată.

Determinarea melaminei prin titrare conductometrică cu acid cianuric [6] implică utilizarea unui conductometru de precizie, pentru stabilirea punctului de conductibilitate minimă a soluţiei, punct care corespunde precipitării complete a melaminei în soluţie cu cantitatea echivalentă de acid cianuric.

Determinarea spectrofotometrică [7] a melaminei în soluţie de HCl $n/10$, la $\lambda = 235$ mμ este rapidă şi corectă, dar prezintă dezavantajul interferenţei cu ceilalţi produşi existenţi în amestec.

Metoda utilizată de autori pentru determinarea melaminei constă în precipitarea melaminei cu acid cianuric în exces şi titrarea potenţiometrică a excesului de acid cianuric cu NaOH.

După cum se ştie, melamina formează cu acidul cianuric o combinaţie cu raportul molecular 1:1, cu o solubilitate foarte redusă în apă, datorită legăturilor de hidrogen existente în cristalele de cianurat de melamină. Amelina, amelida şi ureea nu interferează în aceste condiţii, aceşti componenţi nereacţionînd cu acidul cianuric.

Acţiunea selectivă a acidului cianuric asupra melaminei, în raport cu ureea, amelina şi amelida, este atribuită formării cianuratului de melamină, combinaţie caracterizată prin aceste legături de hidrogen puternice. Moleculele de uree sînt legate între ele, iar moleculele de amelină sînt legate de cele de amelidă (în aşa-zisul amelidat de amelină) prin legături de hidrogen, analoge cu cele din cianuratul de melamină, şi în consecinţă nu mai sînt sensibile la acţiunea acidului cianuric [8].

Încercarea de titrare potenţiometrică directă a melaminei cu acid cianuric nu a dat rezultate, deoarece, din cauza slabei bazicităţi a melaminei, punctul de echivalenţă nu a corespuns unui salt de potenţial suficient de evident.

Utilizarea acidului cianuric în exces asigură precipitarea cantitativă a melaminei şi permite titrarea obişnuită a excesului de acid cianuric cu NaOH.

Descrierea metodei

Reactivi:

— NaOH, soluţie $n/10$;

— acid cianuric, recristalizat, 2,4 g/l cu factor determinat potenţiometric faţă de NaOH.

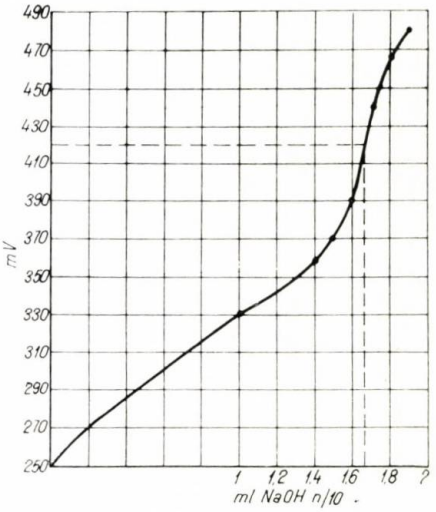


Fig. 1. Curba de titrare potenţiometrică.

Tabela 1

TITRAREA UNEI SOLUȚII DE MELAMINĂ DE CONCENTRAȚIE CUNOSCUTĂ

Proba	Melamină luată în analiză, g	Volum sol. melamină luată în anal., ml	Volum sol. acid cianuric adăugat, ml	Factor acid cianuric	Volum NaOH $n/10$ consumat la titrare, ml	Factor sol. NaOH	Melamină rezultată din analiză, g
Etalon 1	0,0300	50	15	0,1923	1,673	1,0189	0,0297
Etalon 2	0,0303	50	15	0,1923	1,661	1,0189	0,03004

Curba de titrare pentru etalonul 2 este reprezentată în figura 1.

Tabela 2

TITRAREA UNEI SOLUȚII CU CONȚINUT NECUNOSCUT DE MELAMINĂ ÎN PREZENȚA PRODUȘILOR SECUNDARI PROVENIȚI DIN TERMOLIZA UREEI

Proba	Volum sol. melamină luată în analiză, ml	Volum sol. acid cianuric adăugat, ml	Factor acid cianuric	Volum sol. NaOH $n/10$ consumat la titrare, ml	Factor sol. NaOH	Melamină găsită prin analiză, g
Soluție melamină 2 *a*	50	20	0,1538	1,919	1,0189	0,014061
Soluție melamină 2 *b*	50	20	0,1854	2,535	1,0189	0,014076
Soluție melamină 2 *c*	50	20	0,1854	2,544	1,0189	0,014122
					Media	0,014119

Rezultatele experimentale

Verificarea exactității metodei s-a făcut cu melamină pură recristalizată, a cărei puritate a fost verificată gravimetric prin precipitare cu acid cianuric (98,95%).

Din tabela 3 reiese că adaosul de melamină, care se calculează scăzînd din totalul de melamină obținut prin titrare valoarea corespunzătoare mediei determinărilor pentru conținutul de melamină din tabela 2 (raportat la 100 ml), se regăsește prin analiză cu o concordanță foarte bună. Din aceste rezultate reiese că produșii secundari de reacție, eventual prezenți în soluție, nu influențează exactitatea determinării melaminei.

Calculul conținutului de melamină s-a făcut în modul următor:

Pentru determinarea volumului de NaOH consumat la titrare s-au folosit maximele curbelor derivate, pentru care:

$$\frac{d^2E}{dV^2} = 0.$$

Conținutul de melamină se calculează după formula:

$$G = \text{melamină} = (V_2F_2 - V_1F_1) \times 0{,}0126 \text{ g},$$

în care:

V_1 reprezintă volumul soluției de NaOH $n/10$ consumat la titrare, ml;
F_1 — factorul soluției de NaOH;
V_2 — volumul soluției de acid cianuric utilizat pentru precipitare, ml;
F_2 — factorul soluției de acid cianuric.

Concluzii

După cum se vede, reproductibilitatea rezultatelor se găsește în limitele erorilor admisibile (0,2—0,4%), iar exactitatea verificată pe soluție-etalon de melamină este de asemenea corespunzătoare (0,6—0,9%).

Durata analizei este de 45 min; această durată include timpul necesar pentru precipitare, titrare și calcul.

Tabela 3

TITRAREA SOLUȚIEI DE MELAMINĂ DE LA PUNCTUL 2 ÎN CARE S-A ADĂUGAT O CANTITATE CUNOSCUTĂ DE MELAMINĂ PURĂ RECRISTALIZATĂ

Proba	Melamină existentă inițial în probă, g	Melamină adăugată în soluție, g	Volum sol. melamină luată în analiză, ml	Volum sol. acid cianuric adăugat, ml	Factor sol. acid cianuric	Volum sol. NaOH $n/10$ consumat la titrare, ml	Factor sol. NaOH	Total melamină găsită în analiză, g	Adaos melamină găsită în analiză, g
Soluție melamină 3 *a*	0,02823	0,0302	50	20	0,1854	2,514	1,0189	0,057783	0,02955
Soluție melamină 3 *b*	0,02823	0,0302	50	20	0,1854	2,528	1,0189	0,05707	0,02884
Soluție melamină 3 *c*	0,02823	0,0302	50	20	0,1854	2,518	1,0189	0,05758	0,02935

Aparatură:

— agitator magnetic;
— *p*H-metru Clamann & Grahnert, Dresden, tip NV 11, cu electrod de sticlă și electrod de calomel.

Modul de lucru

50 ml soluție de analizat cu un conținut de 10—20 mg melamină se încălzesc ușor 5 min, și apoi se adaugă treptat 15—25 ml soluție de acid cianuric. Paharul cu precipitatul de cianurat de melamină se lasă să stea circa jumătate de oră pentru precipitare completă, și apoi se titrează potențiometric excesul de acid cianuric cu NaOH, pe scara 0—700 mV.

Bibliografie

1. Capitani, C. ș.a. În: Chimica Ind. **36**, nr. 12, dec. 1953, p. 890.
2. *** În: Analiticeski controli proizvodstvov azotnii promîșlennosti, **13**.
3. Kotbarev, V. N. ș.a. În: Zavod. labor. nr. 10, oct. 1961, p. 866.
4. Dobleman, E. În: Angew. Chem. nr. 16, 1954, p. 606.
5. Kalab, V. ș.a. În: Coll. Czeck. Chem. Commun. **25**, 1962, p. 2 237.
6. Nebbia, L. ș.a. În Chimica Ind. **40**, nr. 2, febr. 1957, p. 81.
7. Hirt, R. C. ș.a. În: Analyt. Chem. **26**, 1954, p. 1 270.
8. Ostrogovici, L. ș.a. În: Studii și cercetări de chimie, Academia R.P.R. Filiala Timișoara, nr. 3—4, iul.—dec. 1962, p. 273.

Institutul de cercetări chimice

Francisca Johan și Monica Zaharia

Cromatografia pe strat subțire

Caracteristici și avantaje

Cromatografia pe strat subțire este o tehnică modernă de analiză cromatografică, care capătă din ce în ce o mai largă utilizare din cauza avantajelor pe care le prezintă.

Cu toate că primele încercări de cromatografie pe strat subțire ale lui N. A. Izmailov și M. S. Schraiber datează din anul 1938, această tehnică a devenit accesibilă abia în ultimii ani, după standardizarea condițiilor de lucru și a lucrărilor de sistematizare din acest domeniu (E. Stahl, E. Demole, K. Randerath etc.). Astfel, devenind aplicabilă, această tehnică a căpătat o largă răspîndire, fiind utilizată atît la analiza substanțelor liposolubile cît și a celor hidrosolubile. În acest fel, ea nu a umplut numai un gol din domeniul cromatografiei pe hîrtie (în primul rînd prin separarea substanțelor liposolubile), dar s-a extins și la analizarea substanțelor ce făceau parte din domeniul clasic al cromatografiei pe hîrtie.

Caracteristicile și avantajele cromatografiei pe strat subțire față de metoda cromatografiei pe hîrtie și pe coloană

Cromatografia «pe strat subțire» face trecerea între cromatografia pe coloană și cromatografia pe hîrtie, combinînd o serie de avantaje ale ambelor metode. Separarea substanțelor prin cromatografia pe strat subțire este posibil să se realizeze atît printr-o repartiție între suprafața unei faze solide și un lichid, adică se bazează pe fenomenul de adsorbție, cît și printr-o repartiție lichid-lichid sau chiar printr-o legătură chimică puternică între substanța de separat și faza staționară, adică printr-un schimb ionic.

1. Din această posibilitate diferită de realizare a procesului de separare cromatografică reiese un prim mare avantaj pe care îl prezintă față de cromatografia pe hîrtie, și anume: caracterul său de universalitate, tehnica aplicîndu-se atît la separarea substanțelor nepolare, lipofile, cît și la cele polare, hidrofile, cu alte cuvinte domenii variate de aplicabilitate.

2. De asemenea, posibilitatea de alegere a metodei de separare cromatografică permite separarea substanțelor pe baza caracteristicilor lor structurale. Astfel, de exemplu, separarea prin cromatografia de adsorbție se pretează în special la substanțele care prezintă diferențe în ceea ce privește felul și așezarea substituenților polari, precum și numărul și conjugarea dublelor legături; cromatografia de repartiție lichid-lichid este aplicabilă la substanțele care prezintă diferențe de solubilitate, deci și la compușii cu mărimi diferite ale moleculei (ceea ce în cazul cromatografiei de adsorbție nu are nici o influență), iar cromatografia cu schimbători de ioni oferă posibilitatea de separare a substanțelor care prezintă diferențe de *p*H ale stării de încărcare, precum și a substanțelor formate dintr-un număr mare de molecule sau a căror solubilitate nu este diferită.

3. O caracteristică și un avantaj în același timp al cromatografiei pe strat subțire îl constituie liniaritatea funcției de separare, atît la separarea prin adsorbție — izoterma de adsorbție fiind în general liniară — cît și la separarea prin repartiție lichid-lichid, unde liniaritatea este asigurată conform legii de repartiție a lui Nernst. Coeficientul de repartiție fiind independent de concentrația substanței în cele două lichide nemiscibile, se obțin zone simetrice, iar poziția zonelor variază puțin în funcție de concentrația substanței.

Deci, forma net delimitată, simetrică a zonelor obținute la separarea prin cromatografie pe strat subțire, atît prin adsorbție cît și prin repartiție, constituie o dovadă a liniarității funcției de separare respective.

4. O altă caracteristică și un avantaj față de cromatografia pe hîrtie care decurge din cele arătate, adică din forma simetrică a zonelor de pe cromatoplacă, este faptul că se poate face o distincție mai netă a fenomenelor de repartiție lichid-lichid, sau repartiție pe suprafața unei faze solid-lichid, care au loc în cromatografia pe strat subțire. În cazul cromatografiei pe hîrtie, din cauza suportului, este mai greu de explicat mecanismul de repartiție care are loc, deoarece pot interveni, pe lîngă fenomenul propriu-zis de repartiție lichid-lichid, alte fenomene anexe, ca: adsorbție, schimb ionic, difuziune etc., stabilindu-se mai greu care dintre aceste fenomene predomină în separarea respectivă. Neconcordanța existentă uneori între valoarea *Rf* calculată teoretic și cea găsită experimental este explicată de către unii autori prin existența altor fenomene decît cel de repartiție obișnuită lichid-lichid. Cauza constă în constituția fazei staționare, și anume în faptul că apa din faza staționară este formată din apă liberă și din apă fixată chimic de celuloză.

5. O altă caracteristică, și care constituie avantajul cel mai important pe care-l posedă cromatografia pe strat subțire, este eficacitatea ei de separare, superioară atît cromatografiei pe coloană cît și celei pe hîrtie. Eficacitatea de separare se datorește pe de o parte liniarității funcțiilor de separare, atît la adsorbție cît și la repartiție, precum și granulației fine a masei de adsorbant, iar pe de altă parte lipsei difuziunii, care se face simțită în special în cromatografia pe coloană. Din această eficacitate de separare decurg alte două mari avantaje ale cromatografiei în strat subțire (6,7).

6. Sensibilitatea metodei, adică posibilitatea de a separa substanțe în concentrație foarte mică — pînă în domeniul nanogramelor (în condiții speciale de grosime de strat și depinzînd de sensibilitatea metodei de decelare utilizate).

7. Posibilitatea de a întrebuința cantități mari de substanță — putînd aplica pe punctul de start 1 mg de substanță (desigur tot în condiții speciale de grosime de strat); această posibilitate de separare a unor cantități mari de substanță, de unde și denumirea de «coloane deschise» dată acestor straturi, a făcut realizabilă separarea în scop preparativ a substanțelor cromatografiate.

8. Durata scurtă de cromatografiere (15—60 min), datorită eficacității mari de separare. Timpul de migrare nu este mai scurt în cromatografia pe strat subțire față de cromatografia pe hîrtie, așa cum uneori se menționează greșit în literatura de specialitate, ci este suficient un timp scurt de migrare pentru a permite o separare. (Autorii au găsit că viteza de migrare pe straturi de silicagel de 250μ corespunde cu viteza de migrare pe hîrtie cromatografică Whatman nr. 1.) Este chiar neindicat a se folosi distanțe de migrare mai lungi, deci timpi de migrare mai mari, deoarece tendința de difuziune a zonelor este invers proporțională cu viteza de migrare, aceasta fiind foarte rapidă la început, scăzînd apoi treptat (distanța de migrare adecvată depinde, desigur, și de tensiunea superficială și vîscozitatea solventului).

În figura 1 este reprezentată forma curbei distanței în funcție de timp. Prin această formă a curbei se explică și forma liniară a spotului ce se poate produce în cazul unei distanțe de migrare lungi, nepotrivite, din cauza difuziunii.

În prezent se caută să se îndrepte această formă a curbei, transformînd-o într-una liniară printr-o tehnică adecvată, făcînd astfel posibilă desfășurarea componentelor pe cromatoplacă pe distanțe mai mari, putînd mări astfel distanțele dintre componentele separate și elimina efectul de difuziune.

Adsorbanţii şi suporţii utilizaţi în cromatografia pe strat subţire

Adsorbţia este rezultatul acţiunii intermoleculare dintre forţele electrostatice (de mică energie) care se află la suprafaţa fazei solide şi dipolii induşi ai substanţelor nepolare sau dipolii permanenţi amplificaţi ai substanţelor polare. Forţele electrostatice superficiale sînt identice cu cele din reţeaua cristalină a adsorbantului. Forţele reţelei acţionează parţial şi spre exterior. În acest caz, « centrele active » ale adsorbţiei reprezintă deci, în special marginile, rupturile şi colţurile, defecte ale suprafeţei la care ionii sînt mai mult sau mai puţin liberi.

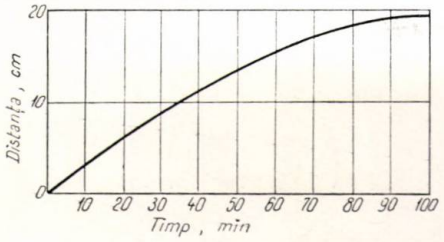


Fig. 1. Curba distanţei funcţie de timp.

În felul acesta se înţelege de ce activitatea de adsorbţie merge paralel cu scara durităţilor, care reprezintă o indicaţie a valorii forţelor reţelei (tabela 1).

În cazul cromatografiei de adsorbţie, precum şi în cazul cromatografiei de repartiţie, pe lîngă forţele care provoacă acţiuni intermoleculare cu energie redusă, se întîlneşte şi legătura de hidrogen intermoleculară cu energie relativ mare între adsorbant şi adsorbit. Legăturile de hidrogen se formează atunci cînd atomul de hidrogen este legat covalent de un atom puternic electronegativ, care poate lega o pereche de electroni neparticipanţi ai unui alt atom puternic electronegativ. Moleculele substanţelor adsorbite la suprafaţa adsorbantului sînt reţinute mai mult sau mai puţin în funcţie de polaritate, polarizabilitate, împiedicare sterică, formarea legăturii de hidrogen intramoleculare, forma moleculei etc.

Capacitatea de adsorbţie a unui adsorbant ideal trebuie să fie extinsă la un număr cît mai mare de clase de substanţe, saturarea să nu fie provocată de soluţii relativ diluate, iar capacitatea de adsorbţie să poată fi dirijată la o valoare determinată, reproductibilă şi controlabilă prin modificarea activităţii sale. Această modificare a activităţii adsorbantului în diferite trepte de activitate bine definite se poate face printr-un tratament preliminar corespunzător. Tratamentul pentru activarea sau dezactivarea adsorbanţilor constă, în cele mai frecvente cazuri, în modificarea conţinutului de apă fixată pe centrii activi ai acestora. Pentru standardizarea adsorbanţilor au fost propuse mai multe soluţii de către diferiţi autori. Astfel, de exemplu, pentru oxidul de aluminiu, cea mai uzuală standardizare, propusă de Brockmann, constă în definirea a cinci trepte de activitate, obţinute pornind de la oxid de aluminiu încălzit la roşu: treapta I, cu 0% apă şi care printr-o expunere prelungită la umiditatea atmosferică ajunge la treapta a V-a de activitate, cu un conţinut de 15% apă.

Tabela 1

ADSORBANŢII CLASAŢI ÎN ORDINEA CRESCĂTOARE A CAPACITĂŢII DE ADSORBŢIE

După H. Strain	După G. Hesse
Zaharoză, amidon	Oxid de calciu
Inulină	Fluorură de calciu
Citrat de magneziu	Oxid de aluminiu (Merck)
Talc	Trioxid de crom
Carbonat de sodiu	Oxid de aluminiu bazic
Carbonat de potasiu	Oxid de aluminiu acid
Carbonat de calciu	Fluoridină
Fosfat de calciu	Franconită
Carbonat de magneziu	Cărbune animal activat
Oxid de magneziu	
Acid silicic activat	
Silicat de magneziu activat	
Oxid de aluminiu activat	
Cărbune animal şi oxid de magneziu activat	

Pentru controlul practic al activităţii adsorbantului în cromatografia pe strat subţire se foloseşte un amestec test de coloranţi, care trebuie să prezinte anumite valori R_f pentru diferitele trepte de activitate ale diferiţilor adsorbanţi. În literatura de specialitate, este indicată în tabele comportarea adsorbanţilor cu aceeaşi activitate faţă de un amestec test. Prin modificarea gradului de activitate al cromatoplăcilor şi a compoziţiei sistemului de solvenţi folosit, se poate regla utilizarea lor la separarea substanţelor după hidrofilitatea lor prin adsorbţie sau repartiţie lichid-lichid.

Cromatoplăcile cu adsorbanţi preparate după condiţiile de standardizare propuse de Stahl corespund după acest autor controlului a trei proprietăţi:

1. *Gradul de activitate — puterea de separare.* Aceasta se determină cu ajutorul unui amestec test de trei coloranţi (albastru de indofenol, roşu sudan G, *p*-dimetilaminoazobenzen). Astfel, la o migrare în hexan, aceşti coloranţi rămîn pe linia de start, iar în benzen se separă complet valorile R_f obţinute, care indică gradul de activitate.

2. *Proprietăţile capilare.* Acestea se caracterizează prin timpul de migrare a benzenului pe o distanţă de 10 cm din strat. Acest timp este în general de 30 min, nedepăşind 45 min.

3. *Rezistenţa mecanică.* Straturile trebuie să fie aderente, omogene (de 250 μ grosime), dure şi să reziste bine la o stropire puternică cu acizi concentraţi, urmată de încălzire.

Unii autori recomandă pentru controlul cromatoplăcii utilizate plasarea unui martor format din amestecul test.

Dintre adsorbanţi, cel mai utilizat în cromatografia pe strat subţire şi care prezintă un grad de activitate ridicat este silicagelul. El este adaptabil atît la cromatografia de adsorbţie cît şi la cea de repartiţie, la separarea atît a substanţelor hidrofile cît şi a celor hidrofobe, atît a substanţelor acide cît şi a celor neutre.

El este constituit din geluri mai mult sau mai puţin hidratate. Dacă conţinutul în apă « liberă » creşte, el se dezactivează şi apar proprietăţi noi, care justifică utilizarea lui ca suport în cromatografia de repartiţie. În cazul folosirii acestuia ca adsorbant, adsorbţia se efectuează mai ales prin legături de hidrogen între grupările silanolice şi grupările polare ale substanţelor adsorbite — molecule care conţin atomi cu dubleţi electronici liberi (de ex. O, N.). Prin prepararea unui silicagel în prezenţa moleculelor de adsorbit şi apoi prin extragerea acestor molecule printr-un mijloc adecvat s-a putut obţine un gel cu « goluri specifice » şi care oferă o adsorbţie preferenţială foarte marcată faţă de aceste molecule.

Oxidul de aluminiu este adecvat în special pentru separarea prin adsorbţie a amestecurilor bazice. În cazul folosirii acestui adsorbant, se pare că la procesul de adsorbţie acţionează într-o măsură mai largă forţele van der Waals decît legătura de hidrogen sau, în anumite condiţii, puterea schimbătoare de ioni (în cazul aluminei acide poate acţiona ca un anionit, sau în cazul aluminei bazice ca un cationit). Oxidul de aluminiu este foarte sensibil la umiditate, astfel că, la depozitare, în contact cu umiditatea din aer, poate trece prin toate cele cinci trepte de activitate obţinute după conţinutul diferit de apă (de la 0—15% apă).

Un alt adsorbant din cadrul silicaţilor naturali, folosit în cromatografia pe strat subţire, este kieselgurul. El este însă utilizat mai mult ca suport pentru cromatografia de repartiţie lichid-lichid a substanţelor hidrofile şi amfotere.

În afară de aceşti adsorbanţi, în cromatografia în strat subţire se mai utilizează o gamă largă de adsorbanţi şi suporţi, ca: silicat de magneziu acid hidratat — magnesol —, silicat de calciu acid hidratat — silen EF —, pulbere de celuloză şi celuloză acetilată, amidon, răşini schimbătoare de ioni şi straturi poliamidice. Legătura între acest suport şi substanţele separate se bazează pe formarea reversibilă a punţilor de hidrogen (cu grupele amidice ale polimerului). Datorită acestor legături, care nu se fac numai la suprafaţă ci şi în interiorul răşinii, capacitatea de adsorbţie a acestuia este foarte mare. Ca eluanţi se folosesc cei care pot desface legăturile punţilor de hidrogen. (În acest caz separarea se bazează pe un proces de dislocuire.) Toţi aceşti adsorbanţi şi suporţi se găsesc standardizaţi în comerţ, special preparaţi pentru cromatografia pe strat subţire (cu sau fără adaos de ghips ca liant).

Eluanţii în cromatografia pe strat subţire

Comportarea cromatografică a unei substanţe depinde pe de o parte de proprietăţile sale fizice şi chimice, iar pe de altă parte de natura absorbantului şi de cea a solventului. Capaci-

tatea de eluţie a solvenţilor în cromatografia de adsorbţie pe adsorbanţii ce conţin oxigen a fost pusă în legătură cu polaritatea, constanta dielectrică, capacitatea de a forma legături de hidrogen şi variaţia *p*H-ului mediului de adsorbţie. Trebuie să se mai ţină seamă şi de faptul că puterea de eluţie nu variază în aceeaşi ordine pentru toţi adsorbanţii (în cazul acidului silicic sau al oxidului de aluminiu, care sînt întotdeauna parţial hidrataţi şi care pot fi donori de hidrogen pentru o legătură de hidrogen, acetona, care este un acceptor de hidrogen, va prezenta o putere de eluţie mai mare pe aceşti doi adsorbanţi decît pe carbonatul de calciu, care nu poate fi donor de hidrogen). După cum s-au întocmit tabele cu capacitatea crescătoare a diverşilor adsorbanţi, s-au întocmit şi tabele ale diverşilor eluanţi în ordinea crescătoare a puterii lor de eluţie, numită serie eluotropă. Aceste serii eluotrope au devenit nişte indicatori preţioşi pentru alegerea solventului adecvat, deşi ele nu sînt întotdeauna valabile în aceeaşi succesiune pentru toate substanţele. De cele mai multe ori, amestecul mai multor solvenţi cu polaritate diferită oferă posibilitatea unei separări mai eficace decît fazele mobile unitare.

În tabela 2 este reprezentată seria eluotropă de solvenţi după H. Strain.

În tabela 3 este indicată seria eluotropă formată dintr-un amestec de doi solvenţi, după R. Neher şi E. von Arx.

Tabela 2

Seria eluotropă a solvenţilor după H. Strain

Eter de petrol 30—50°C.
Eter de petrol 50—70°C.
Eter de petrol 70—100°C.
Tetraclorură de carbon.
Ciclohexan.
Sulfură de carbon.
Eter etilic absolut.
Acetonă absolut.
Benzen.
Toluen.
Esteri ai acizilor organici.
1,2-dicloretan, cloroform şi diclormetan.
Alcooli.
Apă.
Piridină.
Acizi organici.
Amestecuri de acizi cu baze, apă, alcooli sau piridină.

Tabela 3

Seria eluotropă formată din unul sau doi solvenţi după R. Neher şi E. von Arx

Benzen.	Cloroform-eter etilic (6:4).
Benzen-cloroform (1:1).	Ciclohexan-acetat de etil (2:8).
Cloroform.	Acetat de butil.
Ciclohexan-acetat de etil (8:2).	Cloroform-metanol (95:5).
Cloroform-acetonă (95:5).	Cloroform-acetonă (7:3).
Benzen-acetonă (9:1).	Benzen-acetat de etil (3:7).
Benzen-acetat de etil (8:2).	Acetat de butil-metanol (99:1).
Cloroform-eter etilic (9:1).	Benzen-eter etilic (1:9).
Benzen-metanol (95:5).	Eter-metanol (99:1).
Benzen-eter etilic (6:4).	Eter etilic.
Ciclohexan-acetat de etil (1:1).	Eter-dimetilformamidă (99:1).
Cloroform-eter (8:2).	Benzen-acetonă (1:1).
Benzen-acetonă (8:2).	Cloroform-metanol (9:1).
Cloroform-metanol (99:1).	Dioxan.
Benzen-metanol (9:1).	Acetonă.
Cloroform-acetonă (85:15).	Metanol.
Benzen-eter (4:6).	Metanol.
Benzen-acetat de etil (1:1).	Dioxan-apă (9:1).

De aceea, la alegerea judicioasă a adsorbanţilor şi a eluanţilor pentru respectiva separare trebuie să se ţină seamă de o serie de reguli empirice, de care este strîns legată şi comportarea cromatografică. Astfel:

1. Hidrocarburile saturate nu sînt adsorbite sau sînt puţin adsorbite.

2. În cazul hidrocarburilor nesaturate adsorbţia depinde de numărul dublelor legături conjugate.

3. Introducerea grupelor funcţionale într-o hidrocarbură influenţează adsorbţia substanţelor din soluţii de către adsor-

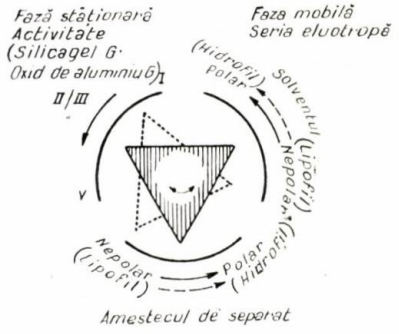


Fig. 2. Reprezentarea schematică a factorilor care determină mediul de adsorbţie: se fixează poziţia unui colţ al triunghiului pe una din mărimi, iar celelalte două colţuri ale triunghiului vor indica caracteristicile necesare ale celorlalţi doi factori.

banţii ce conţin oxigen, observîndu-se următoarea ordine în creşterea afinităţii de adsorbţie: $-CH_3$, $-O-R$ alchil, $>C=O$, $-NH_2$, $-OH$, $-COOH$; iar în cazul hidrocarburilor aromatice: $-Cl$, $-H$, $-OCH_3$, $-NO_2$, $-N(CH_3)_2$, $-COCH_3$, $-OCOCH_3$, $-NH_2$, $-NHCOCH_3$, $-OH$, $-CONH_2$, $-COOH$.

Această succesiune este desigur valabilă şi pentru seria eluotropă a solvenţilor, deoarece puterea eluantă a acestora este proporţională cu afinitatea faţă de adsorbanţi.

4. Dacă există mai mulţi substituenţi în aceeaşi moleculă, ei se comportă aproximativ aditiv în ceea ce priveşte influenţa lor asupra afinităţii de adsorbţie.

5. Factorul predominant în adsorbţia substanţelor îl constituie polaritatea şi polarizabilitatea lor.

6. Trebuie ţinut seamă şi de efectele de împiedicare sterică (efectul orto), care provoacă o întîrziere în adsorbţia substanţelor. (Aceasta influenţează mult şi repartiţia substanţelor în cazul cromatografiei de repartiţie.)

7. Pentru separarea unor substanţe mai puţin polare se utilizează un adsorbant cu activitate mai ridicată şi un eluant mai slab, şi invers.

Diferiţi adsorbanţi pot prezenta activităţi asemănătoare faţă de o serie de substanţe, iar alteori adsorbanţi cu activitate asemănătoare pot prezenta o altă succesiune a zonelor de migrare. Din această cauză este necesară încercarea de cromatografiere pe mai mulţi adsorbanţi, dar este mai simplu şi mai util ca să se experimenteze întîi diferiţi solvenţi şi apoi diferiţi adsorbanţi.

Factorii principali care trebuie luaţi în considerare la alegerea adsorbanţilor şi a fazei mobile sînt prezentaţi schematic în figura 2.

Legătura dintre structura chimică şi comportarea cromatografică

A. Alegerea adsorbanţilor şi a eluanţilor în cromatografia de adsorbţie pe strat subţire

Comportarea cromatografică la separarea prin adsorbţie a substanţelor dintr-un amestec depinde de o serie de factori structurali, ca polaritatea şi polarizabilitatea moleculelor care iau parte la procesul de separare, formarea legăturilor de hidrogen intermoleculare şi intramoleculare, forma moleculei şi, în general, constituţia chimică a acestor molecule, care le conferă aceste proprietăţi şi influenţează tăria legăturii adsorbtive.

B. Alegerea solvenţilor şi a suporţilor în cromatografia de repartiţie

Repartizarea componentelor de-a lungul cromatogramei se face în funcţie de solubilitatea diferită a acestora în cele două faze şi, deci, depinde de o serie de factori structurali, ca: polaritatea, formarea de legături intermoleculare şi intramoleculare, favorizarea unor legături de complecşi, a efectului de ecranizare sterică, a structurii plane, a mărimii moleculei, a influenţei *p*H-ului asupra substanţelor ionizabile etc.

Desigur, în cazul cromatografiei de repartiţie pe strat subţire, alegerea suporţilor inerţi nu constituie o problemă ca în cazul alegerii adsorbanţilor în cromatografia de adsorbţie, deoarece ei nu trebuie să îndeplinească decît rolul de suport cît mai inert. Cei mai utilizaţi suporţi sînt: pulberea de celuloză, amidonul, kieselgurul şi silicagelul (atunci cînd se cromatografiază cu faze mobile care conţin apă pe adsorbantul cu activitate redusă).

Nu același lucru se poate spune de alegerea sistemelor de solvenți, care constituie problema principală a separării cromatografice prin repartiție. Condițiile principale de care trebuie să se țină seamă la alegerea sistemelor de solvenți optimi sînt:

1. Valorile R_f ale substanțelor de separat să fie cuprinse între 0,1 și 0,9, adică substanțele să se repartizeze pe toată lungimea cromatogramei.

2. Diferențele dintre valorile R_f ale componentelor de separat să nu fie mai mici de 0,05.

3. Izoterma de repartiție să fie liniară, adică forma zonelor să fie simetrică și precis delimitată (să nu fie difuze sau să prezinte cozi).

4. Componentele separate să nu prezinte zone duble (adică o formă disociată și alta nedisociată etc.).

5. Sistemul de solvenți să nu producă transformări chimice ale substanțelor de separat (în afară de cazurile în care cromatografia se bazează pe aceasta).

6. Solvenții nu trebuie să reacționeze cu reactivii de identificare sau să micșoreze sensibilitatea reacțiilor de identificare, ci, dacă este posibil, să o mărească.

7. Compoziția sistemului să fie constantă și reproductibilă.

În alegerea judicioasă a sistemelor de solvenți este necesară cunoașterea factorilor care influențează solubilitatea substanțelor în diferiți solvenți, adică posibilitatea interacțiunii între solvenți și substanțe, influențele aditive ale grupelor funcționale, influența disociației și asociației și influența tuturor factorilor structurali menționați care influențează valoarea R_f.

În mod practic, alegerea sistemelor de solvenți, în cazul cunoașterii structurii substanțelor de analizat, se face pe baza sumei grupelor hidrofile și hidrofobe din moleculă. Dacă predomină grupele hidrofile, se folosește un sistem de solvenți hidrofili, și invers. În cazul separării unor substanțe de structură necunoscută, se efectuează mai întîi cromatograme orientative într-un sistem de solvenți semihidrofili, iar apoi, în funcție de poziția obținută pe cromatogramă a componentelor de separat, se variază conținutul hidrofil al celor două faze.

C. Cromatografia cu schimbători de ioni

În ultimul timp, cromatografia pe strat subțire a început să fie des utilizată pentru separarea substanțelor pe straturi de schimbători de ioni.

Cromatografia cu schimbători de ioni este utilizată de preferință în cazul în care combinațiile de separat prezintă diferențe de *p*H ale stării de încărcare, cînd solubilitatea acestora nu este foarte diferită, precum și la separarea combinațiilor cu număr mare de molecule.

Modul de lucru

În tehnica cromatografiei pe strat subțire se disting următoarele etape succesive ale modului de lucru, etape care diferă puțin de cele ale tehnicii de cromatografie pe hîrtie, cu care se aseamănă. Astfel:

1. Prepararea probelor pentru cromatografiere.

2. Alegerea metodei de cromatografiere (adsorbție, repartiție sau schimb ionic), adică alegerea adsorbanților sau suporților.

3. Pregătirea straturilor pe cromatoplăci.

4. Aplicarea soluțiilor de cromatografiat.

5. Alegerea sistemelor de solvenți.

6. Alegerea tehnicii de cromatografiere.

7. Uscarea cromatoplăcilor.

8. Punerea în evidență a substanțelor separate și identificarea lor.

9. Determinarea cantitativă.

10. Păstrarea cromatogramelor.

În descrierea modului de lucru se va insista mai mult asupra etapelor specifice cromatografiei pe strat subțire.

Pe plăci de sticlă de anumite dimensiuni (în general 200×200 mm sau 50×200 mm) se toarnă, cu ajutorul unui dispozitiv special confecționat pentru acest scop, o pastă fluidă formată dintr-un amestec de masă-suport, apă și un liant (fig. 3). Masa-suport trebuie să aibă o granulație foarte fină (mai mică de 60 μ) și este formată fie dintr-un adsorbant, în cazul folosirii separării prin repartiție între suprafața unui solid-lichid (adsorbție), fie dintr-un suport «inert», în cazul separării prin repartiția lichid-lichid. Apa intrată în compoziția pastei se pune în cantitate dublă față de suport, iar drept liant se folosește ghipsul (ca liant anorganic) sau amidonul. Liantul este necesar pentru prepararea straturilor aderente.

Straturile obținute din amestecul-sorbant apă și liant trebuie să aibă un aspect neted, să fie omogene, regulate și de grosime constantă, condiții necesare pentru asigurarea unei bune reproductibilități a rezultatelor. În literatura de specialitate sînt indicate o serie de dispozitive simple pentru obținerea straturilor de sorbanți de 0,01—0,5 mm grosime (fig. 4), prezentînd însă interes special egalizatorii de strat, care dau o grosime riguros exactă de 250 μ (fig. 5) sau cei ce permit o reglare variabilă a grosimii stratului. De asemenea, S t a h l a pus la punct un aparat care permite prepararea automată a 800—1 500 de plăci mici (50×200 mm) pe oră, cu reglarea variabilă a grosimii straturilor între 0,01 și 1 mm. Folosirea straturilor mai groase (1 mm) oferă posibilitatea separărilor în scop preparativ, iar folosirea straturilor foarte subțiri (mai mici de 0,2 mm) și cu granulație foarte fină a deschis calea pentru determinări de ordinul nanogramelor (1 ng = 10^{-3} μg = 10^{-9} g). Totuși, reproductibilitatea valorilor R_f pe aceste plăci foarte subțiri este influențată de cele mai mici neregularități ale adsorbantului.

După turnarea și uscarea plăcilor, straturile de adsorbant se activează prin introducerea cromatoplăcilor în etuvă un timp anumit și la o temperatură adecvată activării adsorbantului folosit.

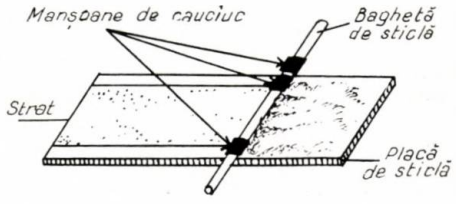


Fig. 3. Întinderea manuală a stratului.

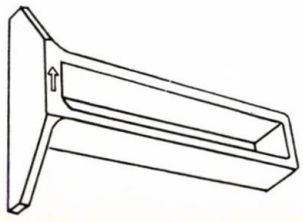


Fig. 4. Dispozitiv de întindere a stratului fără reglarea grosimii.

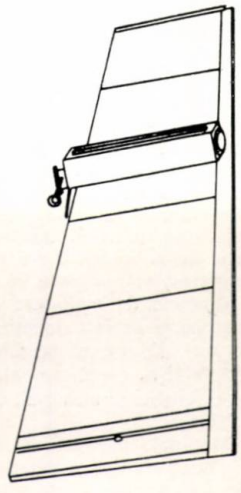


Fig. 5. Dispozitiv de întindere a stratului de grosime determinată.

După activare, cromatoplăcile se țin într-un exsicator pînă la utilizare, pentru a le feri de umiditatea atmosferică și de vaporii din laborator.

Aplicarea substanțelor de cromatografiat se face în același mod ca în cromatografia pe hîrtie, suprafața spotului aplicat fiind însă mai mică. Cu cît această suprafață este mai mică, cu atît separarea poate fi mai bună. Pentru ușurința aplicării probelor se folosește un șablon transparent, cu ajutorul căruia se trasează punctele de aplicare de pe linia de start și linia de marcaj, indicînd limita pînă unde trebuie să migreze solventul.

După pregătirea cromatoplăcilor, acestea se introduc în vasul cromatografic (de dimensiuni mici după forma plăcilor) și se supun migrării prin tehnica ascendentă, descendentă, orizontală sau chiar Mathias, cu un solvent sau amestec de solvenți adecvat. Vasul cromatografic este în prealabil saturat cu vapori de solvent. Distanța de migrare a solventului este de 10—20 cm, parcursă într-un timp scurt, 15—60 min (după

viscozitatea solventului, tensiunea sa superficială și după temperatură). Se folosește această distanță scurtă din cauza faptului că viteza de migrare este foarte rapidă la început și scade mult după o distanță de 10 cm, favorizînd astfel tendința spre difuziune a petelor.

Plăcile scoase din vasul cromatografic după cromatografiere se usucă la aer sau în etuvă la o anumită temperatură, după natura solvenților și a componentelor separate. Plăcile uscate se relevă pentru identificarea substanțelor separate în același mod ca în cazul cromatografiei pe hîrtie. Desigur, și aici cea mai accesibilă posibilitate de punere în evidență a componentelor separate este relevarea printr-o reacție chimică de culoare realizată prin stropirea foarte fină a cromatoplăcii cu reactivi adecvați, cu ajutorul unui pulverizator.

După interpretarea calitativă a cromatoplăcilor, se face determinarea cantitativă. Cromatografia pe strat subțire, față de cromatografia pe hîrtie, oferă posibilități mai mari de precizie a determinărilor cantitative din cauza formelor zonelor componentelor separate, care sînt perfect delimitate și simetrice. Ca și în cazul cromatografiei pe hîrtie, metodele de determinare semicantitative și cantitative se pot împărți în directe și indirecte. Dintre metodele directe, pînă în prezent sînt folosite următoarele:

1. Metoda măsurării suprafeței. Metoda se bazează pe relația de proporționalitate existentă între suprafață și logaritmul concentrației substanței:

$$S = K \log c,$$

astfel că, reprezentînd pe o diagramă suprafața zonei în funcție de logaritmul concentrației substanței, se pot determina cu ajutorul dreptelor de etalonare concentrațiile necunoscute prin extrapolare.

Metoda este, desigur, semicantitativă și imprecisă din cauza faptului că nu apreciază și diferențele de intensitate a culorii zonelor pe lîngă mărimea lor.

2. O altă metodă este *metoda comparării vizuale.* Prin aceasta se determină atît mărimea cît și intensitatea de culoare a zonelor componentelor separate de concentrație necunoscută, față de o serie-etalon de concentrație cunoscută. Metoda aceasta este accesibilă și eficace (bineînțeles fiind posibilă numai în anumite condiții).

3. Metoda densitometrării. Prin această metodă, cromatoplaca (folosită ca atare sau făcută transparentă) se deplasează cu o viteză constantă între o sursă de lumină și o celulă fotoelectrică. Fotocelula transmite mai departe unui înregistrator atenuările fasciculului de lumină, provocate la deplasarea zonelor de pe cromatoplacă prin fața acesteia. Înregistrarea extincțiilor de către înregistratorul legat la densitometru descrie curbe asemănătoare cu cele ale lui G a u s s. Suprafața fiecărei curbe măsurate (planimetrată sau integrată cu ajutorul unui integrator) se compară cu cele ale substanțelor-etalon trecute pe dreptele de etalonare ale acestora. Deoarece zonele sînt simetrice și perfect delimitate în cazul cromatografiei pe strat subțire, măsurarea suprafețelor curbelor se face în același mod ca și în cazul cromatografiei în fază gazoasă (înmulțirea lățimii curbei la semiînălțimea ei cu distanța de la vîrf la linia de bază).

Metodele indirecte se realizează prin eluarea zonelor de pe stratul subțire și determinarea lor printr-una dintre metodele fizico-chimice adecvate (spectrofotometrie, polarografie, conductometrie etc.).

Păstrarea ca document a cromatogramelor în strat subțire este mai dificilă decît în cazul cromatografiei pe hîrtie. Aceasta se realizează fie prin copierea lor cu ajutorul unei hîrtii transparente, fie printr-o fotografiere alb-negru (prin iluminare frontală și prin transmisie) sau color a acestora (valoarea diapozitivelor color fiind mai importantă decît a fotografierilor color), fie prin copiere directă pe hîrtie fotografică, fie prin parafinarea plăcii sau tratarea cu colodiu sau alte pelicule izolatoare.

Caracteristicile și avantajele tehnicii cromatografiei pe strat subțire față de cromatografia pe hîrtie

În cazul cromatografiei pe strat subțire, cromatografierea se face după modul de formare a cromatogramei, în general prin tehnica de eluție, intervenind parțial în cazul cromatografiei de adsorbție și procesul de dislocuire, precum și analiza frontală, în special în cazul cromatografiei cu schimbători de ioni.

Cromatografia pe strat subțire asemănîndu-se foarte mult cu cromatografia pe hîrtie, în special în ceea ce privește metodica de lucru, se pot utiliza, cu anumite modificări, aceleași tehnici de lucru ca la aceasta din urmă (tehnica ascendentă, descendentă, orizontală, Mathias, cu gradient de concentrație, repetată, continuă, bidimensională etc.). Din cauza acestei asemănări între metodica de lucru în cele două tehnici de cromatografiere, cromatografia pe strat subțire prezintă unele avantaje comune, de tehnică, cu cromatografia pe hîrtie. Acestea sînt:

1. Folosirea unei tehnici de lucru și aparaturi ușor accesibile.

2. Reproductibilitatea rezultatelor (în condițiile de lucru standard).

3. Un alt avantaj pe care-l posedă și cromatografia pe hîrtie este posibilitatea analizei simultane a mai multor probe pe aceeași cromatoplacă. De aici și posibilitatea de a avea exact aceleași condiții de analiză, atît pentru probă cît și pentru martor. În cazul cromatografiei pe coloană, există posibilitatea de a fi îngreuiată identificarea tocmai din cauza lipsei acestei simultaneități și a unei reproductibilități de poziție mai puțin probabilă.

4. În cromatografia pe strat subțire, ca și pe hîrtie, există posibilitatea unei relevări diferențiale a compușilor separați pe cromatoplacă, astfel încît în cazul chiar al interferenței a doi compuși este posibilă punerea în evidență a acestora.

În afara acestor avantaje comune, cromatografia pe strat subțire mai prezintă o serie de avantaje în plus față de cromatografia pe hîrtie. Astfel:

1. Din cauza straturilor anorganice folosite, posibilitatea de relevare cu reactivi corosivi (care distrug în mod obișnuit hîrtia). Aceștia dau colorații caracteristice, de obicei, după o expunere a cromatoplăcii la temperatură înaltă, chiar pînă la carbonizarea componentelor organice separate.

Astfel se utilizează stropirea cu acid sulfuric concentrat sau acid sulfuric cu adaos de acid azotic sau o aldehidă (*p*-dimetilaminobenzaldehidă, vanilină, aldehidă salicilică, furfurol sau formaldehidă).

Se pot face relevări foarte utilizate cu cele două cloruri de stibiu: triclorura de stibiu, care adesea prin încălzire dă naștere la produși puternic fluorescenți, și pentaclorura de stibiu, care permite reacții de culoare intense chiar la temperatura camerei. De asemenea se poate utiliza procedeul de încorporare în masa silicagelului a fluoresceinei și expunerea ulterioară separării la vapori de brom. Astfel, de exemplu, combinațiile nesaturate la expunerea cromatoplăcii la lumină ultravioletă (de scurtă lungime de undă) prezintă stingerea fluorescenței, ele apărînd ca pete întunecate pe un fond luminat strălucitor.

2. Sensibilitatea la colorare pe suport anorganic este de multe ori mai mare decît pe hîrtie.

3. Posibilitatea de a efectua direct pe spot unele operații, ca oxidări, deshidratări, reduceri etc., acoperind substanța cu o picătură de reactiv înainte de separare.

4. Posibilitatea efectuării tehnicii de cromatografie bidimensională (ca pe hîrtie), avînd în plus posibilitatea de a efectua într-un sens cromatografierea prin adsorbție, iar în celălalt sens prin repartiție.

5. Posibilitatea de alegere a unei game variate de sorbanți.

Dezavantajele cromatografiei pe strat subțire față de cromatografia pe hîrtie se referă numai la tehnica de lucru, și anume:

1. Relevarea repetată a cromatoplăcii cu diferiți reactivi este uneori mai dificilă decît pe hîrtie.

2. Păstrarea cromatogramelor este mai anevoioasă decît pe hîrtie.

Totuși aceste mici dezavantaje vor fi probabil remediate o dată cu progresarea acestei metode.

Domeniile de aplicare a cromatografiei pe strat subțire

Progresele realizate în domeniul cromatografiei pe strat subțire, datorită avantajelor pe care le prezintă, arată larga posibilitate de aplicare a acestei metode. Metoda permite separarea prin adsorbție sau repartiție lichid-lichid atît a substanțelor liposolubile, cît și a substanțelor hidrosolubile, în scop analitic și preparativ.

Datorită rapidității și accesibilității sale, metoda poate fi utilizată ca metodă de control al producției și, de asemenea, ca o metodă eficientă de investigație de laborator.

Metoda are o largă aplicare, necesitînd o durată scurtă de cromatografiere, în analiza substanţelor care îşi modifică compoziţia chimică în timp sau printr-o expunere la căldură.

De asemenea, în diagnoza medicală şi în farmacognozie, în biochimie, unde se lucrează cu amestecuri foarte complicate şi nestabile, metoda poate fi aplicată ca un procedeu foarte fin pentru separări.

Bibliografie

1. Arnold, R. T. În: J. Am. Chem. Soc. **61**, 1939, p. 1 611.
2. Birkofer, L., Kaiser, C., Meyer-Stall, H. A. şi Suppan, F. În: Z. Naturforschg. nr. 17 *b*, 1962, p. 352.
3. Brenner, M., Niederwiesen, A., Pataki, G. şi Fahmy, R. A. În: Experientia **18**, 1962, p. 101.
4. Brenner, M. şi Pataki, G. În: Helvetica Chimica Acta nr. 5, mai 1961, p. 1 420.
5. Brenner, M. şi Niederwieser, A. În: Experientia **16**, 1960, p. 378.
6. Bryant, L. În: Nature (London) **175**, 1955, p. 556.
7. Duncan, G. R. În: J. of Chrom. 7, nr. 1, ian. 1962, p. 37.
8. Demole, E. În: J. of Chrom. **1**, nr. 1, ian. 1958, p. 24.
9. Demole, E. În: J. of Chrom. **6**, nr. 1, ian. 1961, p. 2.
10. Demole, E. În: J. of Chrom. **1**, nr. 1, ian. 1958, p. 30.
11. Gamp, A., Studer, P. şi Linde, H. În: Experientia **18**, 1962, p. 292.
12. Gänshirt, H. şi Marianz, K. În: Arch. Pharmaz. 293/65, 1960, p. 1 066.
13. Getz, H. R., Lawson, D. D. În: J. of Chrom. 7, nr. 2, febr. 1962, p. 266.
14. Grubner, O. În: Chemische Technik nr. 7—8, iul.—aug. 1961, p. 499.
15. Hefendehl, F. W. În: Planta Medica **8**, 1960, p. 65.
16. Hermanek, S., Schwarz, V. şi Ceckan, Z. În: Collect. Czechoslov. Chem. Commun. **26**, 1961, p. 3 170.
17. Izmailov, N. A. şi Schraiber, M. S. În: Pharmatsiya, nr. 3, mart. 1938, p. 1.
18. Keller, G. J. şi Kirchner, J. G. În: J. Am. Chem. Soc. **72** 1950, p. 1 867.
19. Kirchner, J. G., Müller, J. M. şi Keller, G. J. În: Analyt. Chem. **23**, nr. 3, mart. 1951, p. 420.
20. Kirchner, J. G., Müller, J. M. şi Rice, R. G. În: Agric. and Food Chem. **2**, 1954, p. 1 031.
21. Kokoti—Kotakis Evangelie. În: Chim. Chronika **27** 1962, p. 59.
22. Lees, T. M. şi De Muria, P. J. În: J. of Chrom. **7**, 1962, p. 108
23. Lichtenberger, W. În: Fresenius Zeitschrift für analytisch Chemie **185**, nr. 2, febr. 1962, p. 111.
24. Mangold, H. K. În: Fette und Seifen **61**, 1959, p. 877.
25. Meinhard, J. E., Norris, F. şi Hall, N. F. În: Analyt. Chem. **21**, nr. 1, ian. 1949, p. 185.
26. Mistryükov, E. A. În: Collect. Czechoslov. Chem. Commun, **26**, 1961, p. 2 071.
27. Mottier, M. În: Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hys. **47**, 1956, p. 372.
28. Neubert, G. Chemie für Labor. u. Betrieb nr. 1, ian. 1960, p. 23.
29. Pastuska, G. În: Z. anal. Chem. **179**, 1961, p. 355.
30. Peifer, J. J. În: Mikrochim. Acta, 1962, p. 529.
31. Petrowitz, H. J. În: Berlin, Privatmitteilung.
32. Petrowitz, H. J. În: Mitteil. der Dtsch. Gesellsch. f. Holzforschung nr. 48, 1962, p. 57.
33. Purdry, J. În: Analyst. **87**, 1962, p. 802.
34. Randerath, K. În: Angew. Chemie **73**, 1961, p. 674.
35. Randerath, K. şi Struck, St. În: J. of Chrom. **6**, 1961, p. 365.
36. Randerath, K. Dünnschicht-Chromatographie Verlag Chemie G.M.B.H., Weinheim, 1962.
37. Reitsema, R. H. În: Anal. Chem. **26**, 1954, p. 960.
38. Reitsema, R. H. În: J. Am. Pharm. Assoc. Sci. Edit. **43**, 1954, p. 414.
39. Stahl, E. În: Pharmazie **11**, 1956, p. 633.
40. Stahl, E. În: Chemiker Ztg. **82**, 1958, p. 323.
41. Stahl, E. În: Chemiker Ztg **85**, 1961, p. 371.
42. Stahl, E. În: Arch. Pharmaz 292/64, 1959, p. 411.
43. Stahl, E. În: Pharmaz. Rdsch.**1**, nr. 2, febr. 1959, p. 1.
44. Stahl, E., Bolleger, H. R., Brenner, M. şi alţii. Springer-Verlag 1962.
45. Seher, A. În: Mikrochimica Acta, 1961, p. 308.
46. Seher, A. În: Die Nahrung **4**, 1960, p. 466.
47. Seher, A. În: Fette, Seifen, Anstrichmittel **61**, 1959, p. 345.
48. Scase, J. W. În: J. Am. Chem. Soc ,**70**, 1948, p. 3 630.
49. Schorn, J. În: Glas. Instr. Tech. 5, nr. 2, febr. 1961, p. 43.
50. Schulz, M., Seeboth, H. şi Wicker, W. În: Zeitschrift für Chemie nr. 9, sept. 1962, p. 279.
51. Williams, T. I. Introduction to Chromatography Glasgow, 1947, p. 36.
52. Wieland, T., Lüber, G. şi Determann, H. În: Experientia **18**, 1962, p. 430.
53. Randerath, K. În: Biochem. Biophys. Res. Comm. **6**, 1961/1962, p. 452.

Înlocuirea anozilor de grafit cu anozi de titan platinaţi la electroliza soluţiilor de clorură de sodiu a stîrnit un viu interes în industria clorosodică. Anozii de titan platinaţi prezintă multiple avantaje, printre care sînt de menţionat: o economie de grafit, o durată de funcţionare mai mare a anodului şi a diafragmei în cazul celulelor cu diafragmă, un consum mai redus de energie, o creştere a producţiei de clor şi o îmbunătăţire a calităţii acestuia.

Stratul de platină se realizează prin depunerea electrolitică pe suprafaţa anozilor de titan. După depunere, suprafaţa electrozilor este supusă unui tratament, care constă din supunerea acestora unui curent de aer şi hidrocarburi la temperaturi de peste 300°C. Oxidarea catalitică a acestor vapori îmbunătăţeşte proprietăţile anozilor. La celulele cu anozi de titan platinaţi, tensiunea la borne este mult mai redusă pentru obţinerea unei aceleiaşi intensităţi de curent, iar perioada de funcţionare este mult mai lungă decît în cazul anozilor de grafit. Există totuşi încă o serie de dificultăţi la folosirea anozilor de titan platinaţi, care nu au putut fi rezolvate decît parţial. O primă dificultate constă în pierderea stratului de platină de pe suprafaţa anodului după o anumită perioadă de funcţionare. În celulele cu catod de mercur aceşti anozi sînt destul de uşor distruşi, iar reglarea distanţei dintre anod şi catod rămîne încă o problemă de rezolvat. Din experimentările făcute se pare că distanţa optimă de funcţionare este de 2 mm, dar, dacă la suprafaţa catodului apar ondulaţii, rezultă scurtcircuite. Recent, au fost înscrise brevete pentru utilizarea anozilor de titan platinaţi la fabricarea cloratului de sodiu. Aceşti anozi permit realizarea procesului la temperaturi mai ridicate, care evită operaţii ulterioare de concentrare.

★

Problema obţinerii de proteine prin procese de biosinteză pornind de la produse petroliere este cercetată, după publicaţii recente, în mai multe ţări. Obiectivul principal al acestor cercetări este în prima etapă obţinerea unor concentrate de proteine analoge proteinelor animale, bogate în vitamine, care să fie folosite în hrana animalelor. În a doua etapă se preconizează purificarea acestora, în vederea obţinerii unor produse dietetice pentru oameni.

Paralel cu aceasta se fac cercetări pentru obţinerea de polimeri prin procese de biosinteză pornind de la aceleaşi materii prime. Într-unul dintre laboratoare se cercetează obţinerea pe cale fermentativă a acidului salicilic din naftalină. Biosinteza se orientează în prezent spre obţinerea unor produse care, pe cale de sinteză, necesită presiuni şi temperaturi înalte şi care, pe cale fermentativă, s-ar putea obţine în instalaţii mult mai simple, pornind de la materii prime mai puţin purificate şi, în consecinţă, mai ieftine.

★

Recent a fost elaborat un nou procedeu pentru recuperarea compuşilor sulfuroşi şi a sodiului din apele reziduale de la fabricarea celulozei prin procedeul sulfit. Pînă în prezent aceste ape erau concentrate, reziduul calcinat obţinîndu-se cu amestec de sulfură şi carbonat de sodiu care era valorificat prin diferite procedee. În noul procedeu, după concentrare şi înainte de calcinare i se adaugă masei rezultate un silicat natural ca, de exemplu, feldspatul. În cursul calcinării se formează, în acest caz, silicatul de sodiu în loc de sulfură de sodiu, cu degajare de gaze sulfuroase. Acestea sînt absorbite într-o soluţie de sulfit de sodiu cu trecere în bisulfit. Silicatul de sodiu, provenit din cuptoarele de calcinare, este dizolvat în apă şi tratat cu bisulfit de sodiu.

Bioxidul de siliciu precipită, iar, după filtrare, soluţia de sulfit de sodiu rezultată este reintrodusă în fabricaţie.

SCURTE COMUNICARI

I. Selmiciu, E. Creangă, N. Uricaru, R. Cîmpeanu şi N. Murgu: **Obţinerea fenacetinei pure cu ajutorul răşinilor schimbătoare de ioni**

S-a studiat obţinerea fenacetinei pure, lipsită de *p*-fenetidină, din fenacetina brută.

Aplicarea, pentru purificarea fenacetinei, a metodelor cunoscute, ce constau în cristalizări succesive, repetate, din apă şi alcool, nu duce la eliminarea totală a *p*-fenetidinei.

S-a experimentat aplicarea schimbătorilor de ioni la purificarea fenacetinei brute. Datele obţinute au arătat, pentru prima dată, că dintr-o soluţie ce conţine fenacetină brută, la un anumit *p*H, *p*-fenetidina, datorită grupei amino libere, se reţine total pe răşină cu caracter puternic acid (răşina cationit), în timp ce fenacetina, avînd grupa amino blocată de acetil, nu se reţine pe răşină, rămînînd în soluţie.

S-au cercetat şi determinat factorii care influenţează procesul de schimb ionic: calitatea schimbătorului, cantitatea necesară, mediul de reacţie, *p*H-ul optim de schimb, timpul, concentraţia soluţiei, temperatura, condiţiile de regenerare a răşinii, precum şi de recirculare a apelor provenite de la cristalizare.

În urma cercetărilor experimentale efectuate s-a stabilit o tehnologie ce constă în trecerea unei soluţii fierbinţi de fenacetină brută, cu un anumit *p*H, printr-o coloană cu cationit, într-un timp determinat. Fenacetina cristalizează prin răcire, din soluţia trecută pe coloană; răşina se spală alternativ cu apă alcalină şi apă acidă şi se utilizează la o nouă şarjă. Apele rezultate de la cristalizare se recirculă. Fenacetina obţinută în aceste condiţii este incoloră, cu punct de topire de 134—136°C şi lipsită de *p*-fenetidină.

Randamentele obţinute sînt cu 15—20% mai mari decît ale metodelor cunoscute.

S-a stabilit astfel un procedeu simplu şi economic de purificare a fenacetinei, utilizînd răşini cationice.

Utilizarea schimbătorilor de ioni la purificarea fenacetinei de *p*-fenetidină nu a fost descrisă pînă în prezent în literatura de specialitate.

Procedeul a fost brevetat, ca invenţie, în 1960.

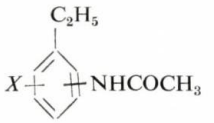
Lucrarea a fost comunicată la cea de-a III-a Sesiune de comunicări ştiinţifice a I.C.C.F. Bucureşti, 1963.

M. Veza, P. Buchwald şi A. Kövendi: **Noi substanţe preparate din nitroetilbenzen cu presupusă acţiune insectofungicidă**

Urmărind valorificarea nitroetilbenzenului, produs secundar în procesul de fabricare a cloromicetinei, considerat pînă în prezent deşeu fără utilizare, lucrarea de faţă prezintă cercetările efectuate în scopul obţinerii din acesta a unor produşi cu acţiune insectofungicidă.

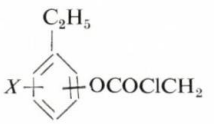
Plecînd de la nitroetilbenzen s-au preparat, pe baza analogiilor din literatură, următoarele clase de produşi:

— acetanilid derivaţi, cu formula generală:



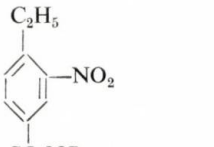
X=H, Cl, Br

— cloracetil derivaţi, cu formula generală:

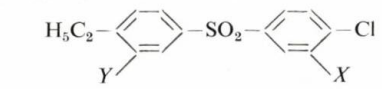


X=H, Cl, Br

— sulfonamide şi sulfonderivaţi, cu formula generală:



R=H, CH_3;



X=H, Cl

Y=H, NO_2, NH_2, Cl

Ţinînd seamă de conţinutul în izomeri meta şi para ai *o*-nitroetilbenzenului deşeu, lucrarea cuprinde şi prepararea derivaţilor corespunzători ai acestor izomeri.

Căile de sinteză adoptate sînt în general cele clasice descrise în literatură, obţinînd, în majoritatea cazurilor, randamente satisfăcătoare.

Determinările de activitate biologică, care sînt încă în curs, vor permite stabilirea relaţiei dintre structura chimică şi activitatea biologică.

Lucrarea a fost comunicată la cea de-a III-a Sesiune de comunicări ştiinţifice a I.C.C.F. Bucureşti, 1963.

Cl. Schönberger, V. Voinescu şi A. Balogh: **Despre esterii tosilici ai nitrililor glicolic şi lactic**

Acizii α-fenoxialifatici au căpătat o importanţă practică, datorită activităţii lor de stimulatori de creştere a plantelor şi ca ierbicide.

Un mare număr de peniciline semisintetice au fost de asemenea preparate prin amidificarea acidului 6-aminopenicilanic cu acizii α-ariloxi- şi α-tioarilalifatici[1].

Pornind de la faptul că esterii alchilici ai acizilor arilsulfonici alchilează fenolii şi tiofenolii în mediu bazic, formînd eterii fenolici, respectiv tiofenolici corespunzători[2,3] s-a încercat aplicarea acestei metode pentru obţinerea acizilor de mai sus.

Ca substanţe de bază s-au folosit nitrilii formaldehidei şi acetaldehidei, preparaţi după indicaţiile din literatură[4,5].

În ceea ce priveşte tosilarea nitrililor, literatura de specialitate oferă puţine date. Esterul tosilic al β-hidroxipropionitrilului se poate obţine în condiţii relativ simple din etilencianhidrină şi clorură de tosil, prin fierbere în xilen[6].

Aplicarea acestui procedeu în cazul nitrilului formaldehidei, respectiv acetaldehidei, nu a dat rezultate pozitive. Lucrînd în acetonă anhidră ca solvent şi folosind piridină ca agent bazic[7] s-au obţinut esterii tosilici doriţi cu randamente de 45—50%.

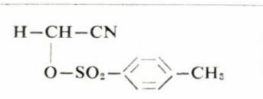
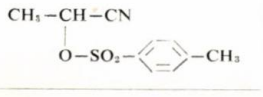
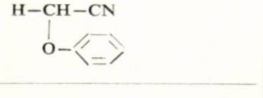
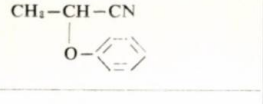
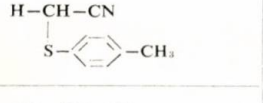
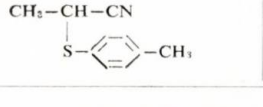
În continuare, substituirea radicalului tosilic s-a realizat prin refluxare timp de 2—2 1/2 ore cu fenolat de sodiu în acetonă anhidră.

În cazul α-tosiloxiacetonitrilului şi α-tosiloxipropionitrilului, substituţia cu radicalul fenoxi a decurs cu randamente aproape cantitative.

În condiţii similare, *p*-tiocrezolul a reacţionat cu randament mai scăzut (75%). În acest caz, tiofenolatul de sodiu a fost preparat, in situ, cu metilat de sodiu.

Dintre produşii obţinuţi, în literatura de specialitate nu este descris decît nitrilul fenoxiacetic. Constantele fizice ale substanţei preparate de autori coincid cu cele date în literatura de specialitate[8].

Tabela 1

Formula chimică	Randamentul, %	Constantele fizice	Analiza	
			calculat	găsit
	47	p.t. = 47°C	N% 6,63 S% 15,18	6,48 15,62
	50		S% 14,23	13,45
	94	p.f. = 123—124°C/2 mm $n_D^{20} = 1,5180$		
	95	p.f. = 98—102°C/2 mm $n_D^{20} = 1,5071$	N% 9,5	9,05
	75	p.f. = 55°C/2 mm $n_D^{20} = 1,4243$	S% 19,6	18,1
	75	$n_D^{19} = 1,4942$	S% 18,0	17,2

Rezultatele obţinute sînt redate în tabela 1.

Partea experimentală

α-tosiloxiacetonitril

2,85 g (0,05 mol) nitril glicolic se dizolvă în 18 ml acetonă anhidră. La soluţia răcită la 0°C se adaugă 10 g piridină anhidră şi 16 g clorură de tosil. Se agită 3 ore la 0—5°C, apoi se toarnă peste gheaţă şi apă. α-tosiloxiacetonitrilul cristalizează pînă a doua zi. După recristalizare, din 26 ml etanol se obţin 5 g (45%) substanţă cristalină, albă, cu punct de topire 47°C.

$C_9H_9NO_3S$ (211,23). Calculat: N% 6,63; S% 15,18; Găsit: N% 6,48; S% 15,62.

α-tosiloxipropionitril

Procedeul menţionat a fost aplicat şi în cazul nitrilului lactic. Lucrînd cu 3,5 g (0,05 mol) nitril lactic, s-au obţinut 5 6 g (50%) produs uleios, nedistilabil pînă la 180°C/2 mm.

$C_{10}H_{11}NO_3S$ (225,25). Calculat: S% 14,23. Găsit: S% 13,45.

α-fenoxiacetonitril

2,1 g (0,01 mol) tosiloxiacetonitril se refluxează cu 1,1 g (0,01 mol) fenolat de sodiu anhidru în 25 ml acetonă anhidră timp de 2 ore. Amestecul răcit se filtrează şi se spală de două ori pe filtru cu cîte 10 ml acetonă. Filtratul se distilă fracţionat. Se obţine 1,25 g (94%) de lichid cu punct de fierbere 123—124°C/2 mm, avînd n_D^{20} =1,5180. Constantele fizice corespund cu cele date în literatură.

α-fenoxipropionitril

Cu acelaşi procedeu, din 40 g (0,17 mol) α-tosiloxipropionitril s-au obţinut 23 g (95%) α-fenoxipropionitril, lichid incolor cu punct de fierbere 98—102°C/2 mm, cu $n_D^{20} = 1,.071$.

C_9H_9NO (147,72). Calculat: N% 9,55. Găsit: N% 9,05.

Eterul α-tiocrezilic al nitrilului glicolic

4,2 g (0,02 mol) tosiloxiacetonitril se refluxează cu 2,5 g (0,02 mol) tiocrezol şi 1 g (0,02 mol) metilat de sodiu în 20 ml acetonă anhidră timp de 5 ore. După un repaus de 10—12 ore la temperatura camerei, se filtrează, se spală pe filtru de două ori cu cîte 10 ml acetonă anhidră. Filtratul uscat se distilă fracţionat. Punct de fierbere 55°C/2 mm. $n_D^0 = 1,4243$. Se obţin 2,5 g (75%).

C_9H_9NS (163,23). Calculat: S% 19,6. Găsit: S% 18,1.

Eterul α-tiocrezilic al nitrilului lactic

În mod analog, din 2,32 g (0,01 mol) α-tosiloxipropionitril se obţin, după distilarea acetonei, 1,4 g (75%) produs uleios, ce nu a putut fi distilat. $n_D^{19} = 1,4942$.

$C_{10}H_{11}NS$(177 33). Calculat: S%18,0. Găsit: S% 17,2.

Institutul de cercetări chimico-farmaceutice Filiala Cluj

1. Bauer, K., Dillenburg, R., König, H. B., Knott, Ph., Meiser, W., Offe, V. A., Schmidt, I., Schwartz, I. şi Timmler, H. În: Arzneimittel Forschung nr. 12, dec. 1962, p. 736,
2. Houben-Weyl. Methoden der organischen Chemie, Georg Thieme Verlag, vol. XI, Stuttgart, 1952, p. 576.
3. Drahowzal, F. şi Klamann, D. În: Monatshefte, 1951, p. 83—588.
4. Houben-Weyl. Methoden der organischen Chemie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, vol. VIII, 1952, p. 277.
5. *** A. P. 2175805, C. 1940, I, 1567.
6. Clemo, R. G. şi Perkin, W. H. În: Journal of the chemical Society 1928, p. 726.
7. Drahowzal, F. şi Klaman, D. În: Monatshefte, 1952, p. 83—154.
8. Heilbron. Dictionary of Organic Compounds, Inostrannaia Literatura, Moscova 1949, col. III. p. 374

Lucrarea a fost comunicată la cea de-a III-a Sesiune de comunicări ştiinţifice a I.C.C.F. Bucureşti, 1963.

M. Sterescu şi C. Ioan: **Dozarea amperometrică a sulfului din substanţe organice**

Pentru dozarea sulfului din substanţe organice se foloseşte uzual distrugerea acesteia prin metoda «tubului cu perle» (Pregl). Se obţine o soluţie apoasă de acid sulfuric, care conţine şi peroxid de hidrogen. Ionul SO_4^{--} rezultat din oxidarea sulfului se dozează, de obicei, gravimetric, ca sulfat de bariu.

Pentru simplificare s-a instituit o metodă amperometrică. Soluţia s-a adus la un balon cotat de 100 ml, s-a îndepărtat peroxidul de hidrogen prin adăugare de soluţie de permanganat de potasiu şi s-a completat balonul pînă la semn cu apă.

3—5 ml soluţie filtrată s-au introdus într-un vas de polarografie şi s-a titrat amperometric cu nitrat de plumb *n*/50, la o tensiune de —1 V, sub barbotare de azot, folosind electrodul picător de mercur.

Metoda este rapidă şi precisă.

Lucrarea a fost comunicată la cea de-a III-a Sesiune de comunicări ştiinţifice a I.C.C.F. Bucureşti, 1963.

PROTECȚIA muncii

Unele măsuri de tehnica securității în sinteza amoniacului

În anul 1962 în S.U.A. a avut loc o explozie la o instalație de amoniac, în urma opririi curentului electric la compresoare. Analiza acestui accident a permis luarea unor măsuri corespunzătoare pentru preîntîmpinarea repetării lui. În uzina sus-menționată, azotul este produs prin lichefierea aerului și distilarea fracționată a aerului lichid într-o instalație de separare de presiune medie. Aerul atmosferic necesar alimentării acestei unități este spălat în prealabil cu o soluție alcalină și uscat apoi într-o instalație de purificare. Hidrogenul necesar sintezei amoniacului provine de la două instalații de reformare catalitică ale unei rafinării. Gazele reziduale ce provin de la aceste instalații, conținînd în medie 85% vol. hidrogen, precum și hidrocarburi inferioare, sînt spălate succesiv cu soluții de monoetanolamină și hidroxid de sodiu și apoi uscate înainte de a fi introduse în instalația de purificare a hidrogenului. În această ultimă instalație are loc eliminarea hidrocarburilor prin scăderea succesivă a temperaturii și condensarea acestora. Azotul comprimat și lichefiat este folosit ca lichid de spălare pentru eliminarea ultimelor urme de metan din curentul de hidrogen. O parte din azotul lichid este purjat în atmosferă în stare de vapori.

Instalația de amoniac este dotată cu compresoare acționate de motoare sincrone. În unele cazuri, aerul purificat și azotul sînt comprimate în cilindri diferiți ai aceluiași compresor. Instalația are trei astfel de compresoare. În caz de avarie a unuia dintre compresoare, trebuie reglate funcționarea și capacitatea de producție atît pentru stația de aer lichefiat cît și pentru cea de sinteză a amoniacului.

Înaintea accidentului energia electrică s-a întrerupt, oprind două dintre cele trei compresoare de azot și aer. Cel de-al treilea compresor, lucrînd sub sarcină redusă, a continuat să funcționeze, asigurînd un debit proporțional redus de azot și de aer în cele două instalații pe care le deservea simultan, cea de lichefiere a aerului și cea de comprimare a azotului.

Constatîndu-se că în această situație cantitatea de azot este cu mult sub necesarul sintezei amoniacului, compresoarele de la unitatea de sinteză a acestuia au fost oprite. Au continuat să funcționeze numai cele două unități de purificare și lichefiere a aerului, așteptîndu-se repunerea în funcțiune a instalației de sinteză. În această situație, azotul a început să se impurifice cu oxigen într-o proporție mai mare de 1%. Acest azot impurificat a continuat să fie comprimat de cel de-al treilea compresor mixt rămas în funcțiune, care comprima simultan aerul pentru lichefiere și azotul pentru sinteză. Presiunea azotului la ieșirea din compresor fiind mai mică decît presiunea hidrogenului existent în instalația de sinteză, acesta a intrat din turnul de spălare înapoi în instalația de purificare a hidrogenului și de acolo, prin instalația de spălare cu azot lichid, la compresorul al treilea rămas în funcțiune. Se pare că aprinderea hidrogenului a avut loc în instalație, întrucît presiunea a crescut brusc în întregul sistem. Operatorul de la compresor a început să deschidă un ventil manual pentru a evacua presiunea, cînd s-a produs explozia în separatorul de ulei din circuitul de azot. Explozia a avut loc la circa 12 min după întreruperea curentului electric.

Distrugerile provocate de explozie au fost mari, pentru că, în afara faptului că unda de șoc s-a propagat cu o presiune de circa 200 at, această undă a fost însoțită și de foc. Pagube importante au fost provocate și de distrugerile determinate de resturile de utilaje și instalații. Operatorul de la compresor a fost rănit.

În urma acestei explozii s-au preconizat următoarele măsuri, care să prevină pe viitor, în cazul întreruperii curentului electric, posibilitatea unor asemenea accidente:

— montarea a două ventile acționate cu aer comprimat, care să asigure admiterea de azot lichid în circuitul de hidrogen, cu închiderea instalației de purificare a hidrogenului în cazul în care intervine vreo dereglare de debite sau presiune la funcționarea compresoarelor. Aceste ventile trebuie prevăzute cu lumini de alarmă, care să indice funcționarea lor;

— introducerea unui analizor de oxigen la instalația de azot, provenit din unitatea de separare a acestuia din aerul lichid. Acest analizor trebuie prevăzut cu o sirenă, care să intre în funcțiune la atingerea unei concentrații în oxigen de 2%;

— montarea unui manometru cu sirenă pe conducta de azot, provenit de la secția de distilare a aerului lichid, care să intre automat în funcțiune cînd presiunea azotului în conductă scade sub o anumită limită;

— la semnalul oricăreia dintre cele două sirene dispecerul trebuie să comande închiderea admisiei de azot la compresor și punerea în circuit deschis a instalației de lichefiere a aerului. În același timp, prin comandarea unor ventile dispecerul trebuie să asigure recircuitarea azotului din compresoare, pentru a nu pătrunde în coloana de sinteză;

— pentru a evita reintrarea hidrogenului din coloana de sinteză în instalația de purificare a acestuia, în cazul scăderii de presiune în această din urmă instalație, datorită oricărei cauze, trebuie montat un ventil care să funcționeze cu aer comprimat, care să închidă admisia hidrogenului în coloană;

— pentru a reduce la minimum efectele exploziei, de la instalația de compresoare la instalația de purificare a hidrogenului, trebuie montate ventile cu trecere într-un singur sens pe circuitul de hidrogen.

Unele măsuri de protecție la fabricarea îngrășămintelor complexe

În fabricarea nitrofosforului, care constă din atacul apatitelor cu un amestec de acid azotic și sulfuric, urmată de amonizarea produsului rezultat, pot avea loc degajări de substanțe nocive în atmosfera zonei de lucru.

În vederea eliminării acestora se recomandă următoarele măsuri:

— transportul materiei prime, precum și al produsului finit la uscare, cernere și măcinare trebuie să fie în întregime mecanizat și etanș;

— reactoarele în care are loc atacul apatitei cu acizi trebuie să fie bine etanșate, pentru a se evita degajarea de compuși ai fluorului, oxizi de azot, ceață de acid sulfuric, aerosoli din materia primă solidă etc. Trebuie luate măsuri corespunzătoare pentru evitarea răspîndirii acestora în timpul luării probelor. De asemenea, zona de lucru trebuie bine ventilată, pentru ca eventualele scăpări de produse nocive să nu rămînă în atmosfera zonei de lucru. Ventilația trebuie să fie eficientă și în condițiile curățării aparatelor și reparării acestora.

O mare importanță pentru purificarea aerului din zona industrială o are epurarea eficientă a gazelor ce se evacuează în atmosferă. În acest scop, scruberele pentru spălarea gazelor cu soluții alcaline trebuie dimensionate în mod corespunzător. Din experiențe practice s-a constatat că viteza optimă a soluției alcaline în scruber trebuie să nu depășească 12 l/min.

Întrucît acidul fluorhidric ce se degajă în instalație și care poate ieși în atmosfera zonei de lucru prin neetanșeități se adsoarbe pe îmbrăcămintea de lucru obișnuită, aceasta trebuie spălată cît mai des. Astfel, intoxicațiile lente cu compuși ai fluorului pot provoca la muncitori hemoragii gingivale, distrugerea dinților, dureri în oase, mai ales în regiunea lombară a coloanei vertebrale, stări de slăbiciune generală, fenomene dispeptice, oboseală rapidă și cefalee. De asemenea pot apărea modificări ale mucoaselor căilor respiratorii superioare, mai ales în cavitatea nazală. Aceste modificări pot apărea abia după patru—cinci ani. De asemenea pot apărea, după o aceeași perioadă, pete pe suprafața smalțului dinților și o friabilitate a țesutului osos. La persoanele care lucrează în mediu de acid fluorhidric fără o etanșare perfectă a instalațiilor apar, de asemenea, fenomene encipiente de osteoscleroză, care constau din densificarea structurii țesutului osos al vertebrelor lombare, gambei și antebrațului.

Evitarea tuturor acestor neajunsuri se realizează în primul rînd printr-o izolare a secțiilor principale, prin amplasarea reactoarelor în cabine speciale cu un coridor comun de comandă, prin alegerea unor materiale de construcție adecvate pentru căptușirea pereților și a pardoselii care să adsoarbă mai puțin compușii fluorului, prin amenajarea unor băi cu camere pentru neutralizarea și desprăfuirea îmbrăcămintei de protecție, prin mecanizarea și automatizarea proceselor tehnologice cu instalarea unor comenzi de la distanță în secțiile principale, prin crearea unor utilaje în care defecțiunile și neetanșeitățile să fie practic excluse. La acestea mai trebuie adăugate instalații de ventilație cu guri de absorbție locale, instalații de ventilație de intervenție, precum și instalații de purificare eficientă a gazelor rezultate din fabricație.

Brevete

Brevet R.P.R. 43887/1962:

PROCEDEU DE PREPARARE A DERIVAȚILOR ESTERULUI MALONIC, A DERIVAȚILOR ACIDULUI BARBITURIC ȘI PIRAZOLIDINELOR

La prepararea unor produși medicamentoși sau a intermediarilor lor, și anume derivații alchilați ai esterului malonic, precum și la condensarea acestora cu uree, tiouree și derivații de hidrazină, este necesară o reacție de condensare a reactanților respectivi în prezența alcoxidului de sodiu ca agent de condensare. Alcoxidul de sodiu necesar este obținut din sodiu metalic și un alcool, cel mai frecvent folosit fiind alcoolul etilic absolut și mai rar alcoolul butilic.

Utilizarea sodiului metalic presupune o aparatură adecvată, precauții speciale și o grijă deosebită la manipulare, în scopul evitării accidentelor care pot fi grave mai ales cînd este vorba de manipulat cantități mari de sodiu metalic.

Prin invenția făcînd obiectul brevetului menționat realizată de un colectiv condus de V. Pușcă, se evită folosirea sodiului metalic prin prepararea alcoxidului de sodiu necesar acestor reacții din alcool butilic și hidroxid de sodiu.

Prepararea alcoxidului de sodiu se face într-un balon de sulfonare prevăzut cu agitator, coloană de distilare și talere și dispozitiv de separare a apei, introducînd hidroxid de sodiu tehnic dizolvat în *n*-butanol și toluen și decantat de impurități.

Se distilă azeotropul care trece între 90 și 95°C la reflux, stratul apos se evacuează continuu, iar stratul superior alcoolic se reintroduce în coloană.

După eliminarea apei se distilă în continuare alcoolul butilic, pînă se obține butoxid de sodiu uscat, cu condiția ca ultimele resturi de alcool să se elimine în vid în atmosfera de azot. Sfîrșitul reacției se urmărește după cantitatea de alcool butilic.

S-a constatat că se poate obține o soluție de alcoolat de sodiu liberă de alcalii (apă), dacă se lucrează cu un raport optim între alcool butilic și NaOH, care duce la un butoxid practic liber de NaOH, comparabil cu cel obținut din butanol absolut și sodiu metalic. Raportul este de 1 : 12.

De asemenea, s-a mai constatat că prin folosirea alcoolului butilic în locul alcoolului etilic la obținerea derivaților alchilmalonici, în faza de alchilare are loc o transesterificare cu formare de esteri butilici (care sînt mai stabili, hidrolizează mai greu și sînt mai puțin solubili) și cu eliminare de alcool etilic care este distilat. În felul acesta, se poate urmări mai ușor terminarea reacției, deoarece alcoolul etilic distilă la 78°C, și în momentul în care temperatura începe să crească peste acest punct înseamnă că reacția s-a terminat. Alcoolul recuperat se reutilizează.

Elementele de noutate pe care le prezintă această invenție aplicată industrial la fabrica Sintofarm — București și brevetată în străinătate, constau, pe lîngă avantaje din punctul de vedere al protecției muncii, și în avantajele economice pe care le prezintă, întrucît se obțin randamente superioare.

Brevet R.P.R. nr. 45508/1962:

PROCEDEU DE SEPARARE A PRODUSELOR REZULTATE LA NITRAREA CICLOHEXANULUI ÎN FAZĂ DE VAPORI

Colectiv: I. Drimuş, I. Velea, C. Mătasă şi C. Cristescu

Nitrociclohexanul este cunoscut ca un intermediar pentru fabricarea caprolactamei, monomerul fibrei relon.

Pentru separarea nitrociclohexanului obţinut prin nitrarea ciclohexanului în faza gazoasă în amestec cu alţi produşi (ciclohexan nereacţionat, ciclohexanol, ciclohexanonă, acizi graşi, esteri şi în special nitroalcani C_{3-5}), s-au utilizat diferite metode: extracţia cu alcalii, distilarea fracţionată a diferiţilor compuşi, antrenarea stratului organic cu vapori sau extracţia selectivă cu acid azotic.

S-a constatat, însă, că nici una dintre aceste metode nu dă rezultate satisfăcătoare. Prin separarea nitrociclohexanului prin extracţie cu alcalii s-au obţinut randamente sub 90%. În cazul distilării fracţionate se utilizează două trepte, prima la presiunea atmosferică, pentru a separa ciclohexanul, iar a doua în vid, pentru a distila fracţiunea medie şi nitrociclohexanul. În acest proces apare dezavantajul formării excesive a compuşilor de rezinificare, care blochează coloana.

Prin antrenarea stratului organic cu vapori se obţin randamente slabe, fiind necesară şi rectificarea suplimentară, care, de asemenea, duce la compuşi de rezinificare şi deci la blocarea coloanei.

Procedeul de extragere selectivă cu ajutorul acidului azotic, precum şi extracţia cu alcalii necesită şi o separare suplimentară a nitroderivaţilor prin distilare fracţionată în vid. Principalul dezavantaj îl constituie însă faptul că este un procedeu foarte periculos.

Invenţia de faţă permite separarea nitrociclohexanului din amestecul obţinut la nitrarea ciclohexanului în faza de vapori cu ajutorul antrenării cu vapori de apă, fără a se mai utiliza distilarea acestuia, ci numai a fracţiunilor uşoare, eliminînd astfel în bună parte rezinificările şi îmbunătăţinînd randamentul.

Procedeul se bazează pe faptul că fracţiunea de nitrociclohexan poate fi izolată de fracţiunea uşoară cea mai apropiată, acizii graşi, prin extracţia lor din fracţiunea grea, iar răşinile prin simpla antrenare cu vapori.

Produşii în fază de vapori, rezultaţi din reactorul de nitrare, sînt supuşi unei condensări parţiale în aşa fel încît să se obţină în faza de vapori o fracţiune uşoară conţinînd în cea mai mare parte ciclohexan, care se reciclează, şi apă, alături de o altă fracţiune condensată compusă din puţin ciclohexan şi din produsele cu punct de fierbere ridicat (nitrociclohexan, acizi graşi, ciclohexanol etc.) împreună cu o parte din apa de reacţie. Această din urmă fracţiune este supusă extracţiei cu soluţie de carbonat de sodiu, pentru îndepărtarea acizilor graşi, şi apoi supusă unei rectificări continue sub vid, pentru a separa numai fracţiunile care distilă înaintea nitrociclohexanului.

Nitrociclohexanul este colectat la baza coloanei şi este supus unei antrenări cu vapori într-o coloană cu talere sau tratări cu alcalii, pentru a se obţine sarea de sodiu a nitrociclohexanului, care poate fi utilizată ca atare la sinteza caprolactamei.

Prin tratarea cu alcalii şi antrenare cu vapori, produsul rezultat devine pur, iar rezinificările sînt reduse la minimum. Prin adăugarea de agenţi tensioactivi, la antrenarea cu vapori se realizează o dispersie a răşinilor produse în apă, care poate fi evacuată uşor din coloană, fără a adera la pereţi.

Fracţiunea, care distilă înaintea nitrociclohexanului, compusă din nitroalcani, ciclohexanol, ciclohexanonă şi esteri poate fi separată cu ajutorul distilării fracţionate într-o altă coloană, sau utilizată ca atare ca solvent. Apele obţinute prin decantările produselor de reacţie sînt neutralizate şi supuse apoi unei distilări azeotrope, în scopul separării nitroalcanilor şi acizilor organici dizolvaţi.

Procedeul descris în acest brevet prezintă o serie de avantaje tehnico-economice, şi anume:

— randamentul de separare este de circa 95% faţă de nitrociclohexan;

— economiseşte energie calorică, recuperîndu-se energia procedeului de nitrare care are loc la temperatură ridicată, şi cea mai mare parte din produsul de reacţie distilă;

— valorificarea la maximum a subproduselor datorită sistemului continuu de reciclări;

— obţinerea nitrociclohexanului suficient de pur cu eliminarea rectificării în cazul unei prelucrări ulterioare,

Procedeul descris a fost brevetat şi în străinătate.

Brevet R.P.R. nr. 43221/1960:

METODĂ PENTRU PURIFICAREA SULFADIMIDINEI

Colectiv: S. Oeriu

Din cauza răşinilor greu separabile, sulfamida cu spectru larg de activitate şi cu o bună intoleranţă, cu compoziţie chimică *p*-aminobenzen-sulfonamido-4,6-dimetil-2-piridină, prezintă greutăţi în privinţa obţinerii ei în stare pură. În acest scop există diferite metode, printre care unele folosesc pentru purificare alcool, iar altele — precipitări fracţionate.

Metoda de purificare a sulfadimidinei, indiferent de procedeul prin care s-a obţinut, constă în principiu în trecerea ei în sare de sodiu, utilizîndu-se un exces mare de NaOH, iar sulfamida sodică se separă prin centrifugare. Impurităţile şi răşinile rămîn în lichidul rezultat, precipitatul cristalin se dizolvă în apă, se decolorează cu cărbune, iar din soluţie se precipită la fierbere sulfadimidina liberă cu acizi minerali. Sulfadimidina obţinută sub formă cristalină se spală cu apă distilată, pentru îndepărtarea clorurilor. Se usucă apoi la 60—70°C.

Sulfadimidina astfel obţinută se prezintă sub formă de pulbere cristalină de culoare albă sau uşor gălbuie, cu p.t. = 197 — 198,5°C. Este o sulfamidă pură farmaceutică, realizată prin operaţii uşor de executat şi puţin costisitoare. Invenţia este brevetată şi în străinătate.

RUBRICA
tinărului inginer

DISTILAREA ÎN CEAŢĂ

I. Rizescu

Larga utilizare a rectificării în industrie a determinat apariţia unei mari diversităţi de aparate care pot fi apte pentru realizarea separării celor mai variate substanţe întîlnite în practică.

Progresul în domeniul aparatelor de rectificare s-a realizat, în general, prin complicarea formelor constructive şi prin apariţia pieselor în mişcare (a talerelor rotative, a aparatelor centrifugale de distilare etc.), construcţiile simple şi eficace rămînînd adeseori în afara atenţiei proiectanţilor şi constructorilor de aparate.

★

Coloanele fără umplutură, cu stropire prin ajutaje, sînt cunoscute de foarte multă vreme, ele fiind relativ rar utilizate pentru răcirea şi umezirea gazelor şi, uneori, pentru absorbţie.

În literatura de specialitate consultată nu se menţionează cazuri de utilizare a aparatelor fără umplutură, cu stropire prin ajutaje, în scopul rectificării, deşi ele posedă unele caracteristici avantajoase, care ar putea să le confere superioritate, în anumite cazuri, faţă de alte aparate de rectificare.

Se ştie că prin stropire se poate obţine o suprafaţă mare de contact între vapori şi lichid, datorită disperării fine care se poate realiza cu ajutorul duzelor de pulverizare. Suprafaţa de contact se poate varia prin modificarea diametrului picăturilor, ceea ce se realizează prin variaţia presiunii lichidului, în amonte de duză.

Micşorarea diametrului picăturilor duce la mărirea suprafeţei de contact între lichid şi vapori, aşa după cum se poate vedea în tabela 1.

Tabela 1

Diametrul picăturilor, μ	Aria unei picături, m^2	Volumul unei picături, m^3	Numărul picăturilor dintr-un litru de lichid	Aria picăturilor dintr-un litru de lichid, m^2/l
10 000	$3{,}142 \cdot 10^{-4}$	$0{,}5236 \cdot 10^{-6}$	$1{,}910 \cdot 10^{3}$	0,6
5 000	$0{,}7854 \cdot 10^{-4}$	$0{,}06545 \cdot 10^{-6}$	$15{,}28 \cdot 10^{3}$	1,2
2 000	$0{,}1256 \cdot 10^{-4}$	$0{,}004189 \cdot 10^{-6}$	$239{,}0 \cdot 10^{3}$	3
1 000	$3{,}142 \cdot 10^{-6}$	$0{,}5236 \cdot 10^{-9}$	$1{,}910 \cdot 10^{6}$	6
500	$0{,}7854 \cdot 10^{-6}$	$0{,}06545 \cdot 10^{-9}$	$15{,}28 \cdot 10^{6}$	12
200	$0{,}1256 \cdot 10^{-6}$	$0{,}004189 \cdot 10^{-9}$	$239 \cdot 10^{6}$	30
100	$3{,}142 \cdot 10^{-8}$	$0{,}5236 \cdot 10^{-12}$	$1{,}910 \cdot 10^{9}$	60
50	$0{,}7854 \cdot 10^{-8}$	$0{,}06545 \cdot 10^{-12}$	$15{,}28 \cdot 10^{9}$	120
20	$0{,}1256 \cdot 10^{-8}$	$0{,}004189 \cdot 10^{-12}$	$239 \cdot 10^{9}$	300
10	$3{,}142 \cdot 10^{-10}$	$0{,}5236 \cdot 10^{-15}$	$1{,}910 \cdot 10^{12}$	600
5	$0{,}7854 \cdot 10^{-10}$	$0{,}06545 \cdot 10^{-15}$	$15{,}28 \cdot 10^{12}$	1 200
2	$0{,}1256 \cdot 10^{-10}$	$0{,}004189 \cdot 10^{-15}$	$239 \cdot 10^{12}$	3 000
1	$3{,}142 \cdot 10^{-12}$	$0{,}5236 \cdot 10^{-18}$	$1{,}910 \cdot 10^{15}$	6 000

Stropirea cu duze asigură diametre ale picăturilor suficient de mici (2—30 μ), deci suprafeţe de contact între lichid şi vapori foarte mari, însă regimul hidrodinamic trebuie astfel ales încît să se evite antrenarea picăturilor care formează ceaţa.

Elemente de proiectare

Se va considera cazul rectificării unui amestec binar ai cărui componenţi au călduri molare de vaporizare egale.

Principiul de funcţionare a coloanei de distilare în ceaţă rezultă din figura 1.

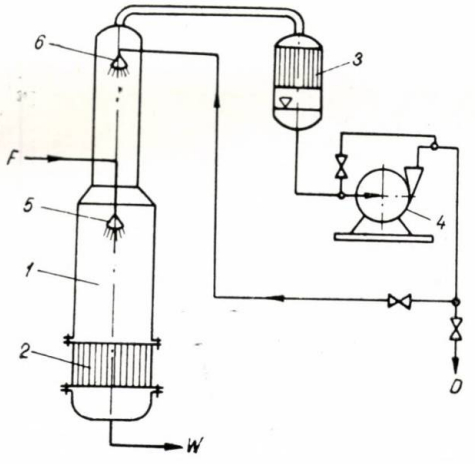


Fig. 1. Principiul de funcţionare a coloanei de distilare în ceaţă: *1* — corpul coloanei; *2* — evaporator; *3* — condensator; *4* — pompă pentru distilare; *5* — duză de pulverizare pentru amestecul care trebuie distilat; *6* — duză de stropire pentru reflux.

Corpul coloanei de rectificare *1* este un cilindru gol în interior. La capătul inferior are un evaporator, iar la cel superior un condensator. Alimentarea amestecului care urmează a fi pulverizat se face prin dispozitivul de pulverizare *5*. Refluxul este pulverizat de duza *6*. Pompa *4* preia lichidul din condensatorul *3* şi îl trimite sub presiune o parte la consumator, şi o altă parte ca reflux prin duza *6*. În cazul cînd se dispune de un dispozitiv de pulverizare eficace, care nu necesită presiune ridicată, se poate monta condensatorul *3* la o înălţime mai mare faţă de coloană, iar refluxul va fi adus la pulverizator prin cădere liberă.

Notînd cu:

F — debitul de alimentare cu amestecul care trebuie rectificat, raportat la un mol de distilat ($D=1$);

D — cantitatea de distilat ($D=1$ mol);

W — debitul de reziduu raportat la un mol de distilat;

X — fracția molară (concentrația) lichidului în componentul mai volatil; (indicii F,D,W se referă respectiv la alimentare, distilat și reziduu),

se pot scrie cunoscutele relații de bilanț total și parțial al componentului volatil:

$$F = D + W \tag{1}$$

$$Fx_F = Dx_D + W + Wx_W. \tag{2}$$

Refluxul optim se determină ca și la celelalte coloane de rectificare [1].

Cunoscînd refluxul L raportat la un mol de distilat, în mol/mol, se poate calcula debitul volumetric al vaporilor cu relația:

$$Q_v = \frac{22{,}4}{3\,600}\,\frac{P}{M}\,(1+L)\,\frac{t+273}{273}\cdot\frac{760}{p}\quad \text{m}^3/\text{s} \tag{3}$$

în care:

P este debitul distilatului, kg/h;

t — media aritmetică de la vîrf și blaz, °C;

p — presiunea medie a coloanei;

M — masa moleculară medie a distilatului, kg/kmol.

Pentru calculul înălțimii coloanei se pot utiliza relațiile de dimensionare de la coloanele cu umplutură.

Schimbul de substanță în cursul procesului de rectificare este dat de ecuațiile:

$$\int_{(y^*-y)_1}^{(y^*-y)_2} \frac{dy}{y^*-y} = \frac{k'_v A}{G'_v}\,I \tag{4}$$

$$\int_{(x-x^*)_1}^{(x-x^*)_2} \frac{dx}{x-x^*} = \frac{k'_l A}{G'_l}\,I \tag{5}$$

în care:

I este înălțimea părții de coloană luată în calcul;

x — fracția molară a lichidului;

y — fracția molară a vaporilor;

x^* — fracția molară a lichidului în echilibru cu y;

y^* — fracția molară a vaporilor în echilibru cu x;

A — aria activă de transfer de substanță pe unitatea de înălțime a coloanei;

k'_v — coeficientul de transport de substanță în faza de vapori;

k'_l — coeficientul de transport de substanță în faza lichidă;

G'_v — debitul molar al vaporilor;

G'_l — debitul molar al lichidului.

Indicii 1 și 2 se referă la extremitățile zonei luate în considerație.

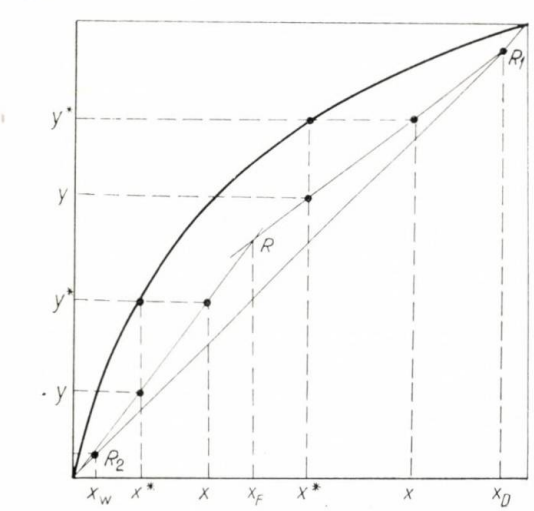


Fig. 2.

Se notează expresia nedimensională:

$\int_{(y^*-y)_1}^{(y^*-y)_2} \frac{dy}{y^*-y}$ cu $(NTU)_v$ — numărul de unități de transfer raportat la vapori, și expresia: $\int_{(x-x^*)_1}^{(x-x^*)_2} \frac{dx}{x-x^*}$ cu $(NTU)_l$ — numărul unităților de transfer raportat la lichid. Aceste integrale se pot efectua grafic folosindu-se diagrama de echilibru (fig. 2).

Pentru partea de concentrare a coloanei se trasează între x_F și x_D curba $1/(y^*-y)=f(y)$ sau $\frac{1}{x-x^*}=f(x)$. Se planimetrează apoi aria de sub curba astfel trasată (fig. 2 și 3).

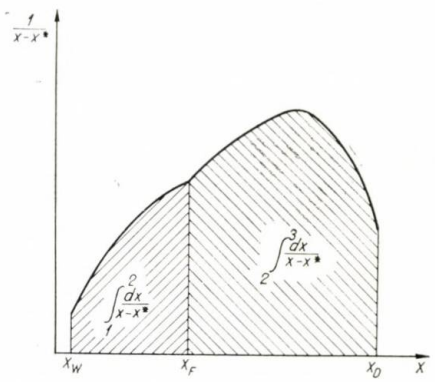


Fig. 3.

$\overline{RR_1}$ — linia de concentrare; $\overline{RR_2}$ — linia de epuizare.

Pentru partea de epuizare se procedează în mod analog, integrarea făcîndu-se între limitele x_W și x_F.

Dacă notăm:

$\frac{G'_a}{k'_v A} = (HTU)_v$ — înălțimea unității de transfer raportată la vapori și $\frac{G'_l}{k'_l A} = (HTU)_l$ — înălțimea unității de transfer raportată la lichid, atunci se poate scrie:

$$I = (NTU)(HTU). \tag{6}$$

Se calculează înălțimea părții de concentrare I_1 și înălțimea părții de epuizare I_2. Înălțimea totală a coloanei de rectificare va fi:

$$I_{tot} = I_1 + I_2. \tag{7}$$

Rezultatul obținut din calcul se mărește cu 10—20%, pentru o mai mare siguranță în exploatare și pentru compensarea imperfecțiunilor metodei de calcul.

Înălțimea unității de transfer (HTU) se determină mai greu prin calcul, iar rezultatele nu sînt prea sigure. Se recomandă determinarea (HTU) experimental în laborator, pe coloane miniatură, în care regimul hidrodinamic, termic și tehnologic vor fi identice cu cele preconizate pentru coloana industrială.

★

Simplitatea constructivă a coloanei (care poate fi executată din mai multe tronsoane ce se pot adăuga sau scoate după necesități) permite determinarea prin calcul a înălțimii coloanei de rectificare. În caz că proba practică a coloanei dă rezultate care nu sînt mulțumitoare, se pot adăuga cu ușurință unul sau mai multe tronsoane, cu scopul de a corecta imperfecțiunile metodei de calcul.

Cu ajutorul unei relații de similitudine se poate calcula coeficientul de transfer de substanță, pentru cazul cînd lichidul este pulverizat.

Păstrînd notațiile, formula (4) se poate scrie astfel:

$$\int_{(y^*-y)_1}^{(y^*-y)_2} \frac{dy}{y^*-y} = k'_v \cdot \frac{f}{G'_v}, \tag{8}$$

în care f, suprafaţa totală de transport, este $f = AI$. Deci:

$$f = \frac{G'_v}{k'_v} \cdot \int_{(y^*-y)_1}^{(y^*-y)_2} \frac{dy}{y^* - y} . \qquad (9)$$

Amintim că în cazul distilării unui amestec binar ai cărui componenţi au căldurile molare de vaporizare apropiate, coeficienţii de transport nu mai depind de concentraţii [5].

Pentru calculul coeficientului parţial de transport k'_v se poate utiliza relaţia folosită la absorberele cu pulverizare:

$$k'_v = B \frac{Q'^{1/2}_v}{d^{1/2}}, \text{ kmol/m}^2\text{h} \qquad (10)$$

în care:

$$B = 2\,160 \frac{(D_v \cdot \gamma_v)^{0,67}}{(9{,}81 \cdot \mu_v)^{0,17}} \cdot M_{\text{med.}} ;$$

d — diametrul picăturii, m;

$M_{\text{med.}}$ — greutatea moleculară medie a amestecului de vapori, kg/mol;

D_v — coeficientul de difuziune a vaporilor componentului mai volatil;

γ_v — greutatea specifică medie a vaporilor, kgf/m³;

μ_v — viscozitatea medie a vaporilor, $\frac{\text{kgf.s}}{\text{m}^2}$;

Q'_v — debitul gravimetric specific al vaporilor, kgf/m².h.

Coeficientul de difuziune la 20°C se poate aprecia în lipsa datelor experimentale cu formula lui Gilliland modificată:

$$D_{20} = \frac{0{,}00278}{AB\sqrt{\mu}\left(V_A^{1/3} + V_B^{1/3}\right)^2} \sqrt{\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}}, \text{ m}^2/\text{h} \qquad (11)$$

în care:

A şi B sînt factori de corecţie pentru vaporii care difuzează şi lichid. Pentru gaze $A=1$. În tabela 2 se dă valoarea lui B pentru unele lichide;

μ — viscozitatea lichidului, cP;

V_A — volumul moleculei vaporilor componentului A; (suma volumelor atomice ale elementelor care intră în formula chimică a componentului, sau masa moleculară împărţită la densitatea la punctul normal de fierbere);

V_B — volumul moleculei componentului B;

M_A, M_B — greutatea moleculară a componenţilor A şi B.

Tabela 2

Apă — 4,7 Alcool etilic — 2	Alcool metilic — 2 Acetonă — 1,15

Coeficientul de difuziune la temperatura t este dat de relaţia:

$$D_v = D_{20}[1 + b(t-20)] \qquad (12)$$

în care t este temperatura, în °C, iar b are valoarea:

$$b = \frac{0{,}2\sqrt{\mu_{20}}}{\sqrt[3]{\gamma_l}} \qquad (13)$$

în care:

μ_{20} este viscozitatea lichidului la 20°C, cP;

γ_l — greutatea specifică a lichidului, kgf/m³.

Formula (10) este valabilă pentru numere Reynolds: $\text{Re}_v = 200 - 2\,500$, diametrul picăturii fiind mărimea determinată.

Se pot utiliza şi alte criterii de similitudine sau analogii cu transferul termic în condiţii asemănătoare.

Practica va da desigur şi relaţii empirice mai simple şi mai uşor de mînuit, care vor permite o proiectare rapidă şi sigură.

Pulverizarea lichidului

Alegerea tipului de pulverizator rămîne la aprecierea proiectantului. Este recomandabil să se folosească mai multe dispozitive de pulverizare uniform repartizate pe secţiunea coloanei, pentru a se asigura o densitate de stropire cît mai uniformă.

Diametrul picăturilor trebuie să fie astfel ales încît viteza lor de cădere să fie mai mare decît viteza de curgere a vaporilor prin coloana de rectificare.

Prin modificarea presiunii lichidului înaintea dispozitivului de pulverizare se va schimba diametrul picăturilor de lichid, ceea ce va permite reglarea între anumite domenii a procesului de rectificare.

La pulverizarea cu injectoare mecanice, diametrul maxim al picăturilor se poate determina cu formula:

$$d_m = \delta \frac{8\sigma g}{\gamma_v w^2} \qquad (14)$$

în care:

σ este tensiunea superficială, kgf/m;

γ_v — greutatea specifică a mediului, kgf/m³;

g — acceleraţia gravităţii, m/s²;

w — viteza de ieşire a jetului, m/s;

δ — coeficientul care depinde de proprietăţile lichidului;

pentru apă $\delta = 2{,}5$; $\sigma = 0{,}00745$ kgf/m;

pentru spirt $\delta = 3{,}5$; $\sigma = 0{,}0023$ kgf/m;

pentru glicerină $\delta = 5$; $\sigma = 0{,}0065$ kgf/m.

Diametrul orificiului de ieşire a ajutajului se determină cu formula:

$$d_a = \sqrt{\frac{G}{0{,}785\,\mu\sqrt{\frac{2g\Delta_p}{\gamma_l}}}} \qquad (15)$$

în care:

G este cantitatea de lichid pulverizată, m³/s;

μ — coeficientul de debit (0,6—0,75);

Δ_p — căderea de presiune, kgf/m²;

γ_l — greutatea specifică a lichidului, kgf/m³.

La pulverizarea centrifugă diametrul picăturilor este:

$$d_m = 98{,}5 \frac{1}{n}\sqrt{\frac{\sigma}{R\gamma_l}} \qquad (16)$$

în care:

n este turaţia discului, rot/min;

R — raza discului, m.

Dimensiunea medie a picăturilor la pulverizarea mecanică se poate aproxima cu formula:

$$d \approx \frac{3}{\Delta_p}, \qquad (17)$$

Δ_p fiind diferenţa dintre presiunile în amonte şi în aval de duză, exprimată în kgf/cm².

Viteza relativă de cădere a picăturilor este dată de formula lui Stokes:

$$W_0 = \frac{d^2(\gamma_l - \gamma_v)}{18\,\eta_l}, \quad \text{m/s} \qquad (18)$$

valabilă pentru $\text{Re} = \frac{dW_0\gamma_v}{\eta_l g} < 1$ şi particule de 3—100 μ;

în care:

$W_0 = W_1 + W_v$;

d — diametrul picăturii, m;

γ_v — greutatea specifică a vaporilor, kgf/m³;

γ_l — greutatea specifică a lichidului kgf/m³;

η_l — viscozitatea vaporilor, kgf.s/m².

Pentru Re cuprins între 500 şi 150 000:

$$W_0 = 1{,}74\sqrt{\frac{gd(\gamma_l - \gamma_v)}{\gamma_v}}, \qquad (19)$$

iar pentru $1 < \mathrm{Re} < 1\,000$:

$$W_0 = \sqrt{\frac{4gd(\gamma_l - \gamma_v)}{3\gamma_v \xi}}, \tag{20}$$

ξ fiind coeficientul de rezistență (nedimensional) egal în acest domeniu cu:

$$\xi = \frac{18{,}5}{\mathrm{Re}^{0{,}6}}. \tag{21}$$

Este necesar ca: $W_v < W_l$, pentru a evita antrenarea picăturilor:

$$W_v = \frac{4Q_v}{\pi D^2}\varphi, \qquad \mathrm{m/s} \tag{22}$$

φ este coeficientul de mărire a vitezei, reprezentînd raportul dintre viteza reală a vaporilor și viteza fictivă pe care ar avea-o vaporii în ipoteza că refluxul și alimentarea (L și F) ar fi egale cu zero. Acesta este echivalent cu raportul dintre secțiunea totală a coloanei și secțiunea liberă a ei sau dintre volumul coloanei și volumul liber al ei (în regim normal).

Suprafața picăturilor dintr-un litru de lichid este dată de relația:

$$s \approx \frac{6}{d}, \qquad \mathrm{m^2/dm^3} \tag{23}$$

în care d este diametrul mediu al picăturilor, mm.

Suprafața picăturilor dintr-un m³ de coloană de rectificare va fi:

$$S = \frac{sH}{W_l}, \quad \mathrm{m^2/m^3} \tag{24}$$

în care:

$H = \frac{4G_l}{\pi D^2}$ — densitatea de stropire, $\mathrm{dm^3/m^2 \cdot s}$;

G_l — debitul de lichid stropit, $\mathrm{dm^3/s}$; G_l este egal cu cantitatea de reflux pentru partea de concentrare, iar pentru partea de epuizare este egal cu cantitatea de reflux plus cantitatea de amestec supus distilării;

D — diametrul coloanei, m;

W_l — viteza picăturii față de peretele coloanei;

W_v — viteza vaporilor în coloană;

W_0 — viteza picăturii față de vapori.

$W_0 = W_l + W_0$ sau $W_l = W_0 - W_v$.

Suprafața de transfer de substanță a părții de coloană de rectificare luată în considerație va fi:

$$f = \frac{\pi D^2}{4} IS \text{ sau } A = \frac{f}{I} = \frac{\pi D^2}{4} S. \tag{25}$$

Considerînd picăturile niște sfere perfecte se poate scrie:

$$S = n\pi d^2 \text{ sau } n = \frac{S}{\pi d^2},$$

n fiind numărul de picături dintr-un m³ de coloană.

Volumul picăturilor dintr-un m³ de coloană va fi:

$$V = n\frac{\pi d^3}{6} = \frac{\pi d^3 S}{6\pi d^2} = \frac{Sd}{6}, \qquad \mathrm{m^3/m^3}. \tag{26}$$

Coeficientul de mărire a vitezei este dat de relația:

$$\varphi = \frac{1}{1-v} = \frac{6}{6-Sd}. \tag{27}$$

Viteza reală de cădere a picăturilor fiind $W_l = W_0 - W_v$, timpul suficient pentru ca o picătură cu concentrația x_D și de diametrul d_m să ajungă în blaz cu concentrația x_W este:

$$\tau_{\mathrm{nec.}\,C} = \frac{m(x_D - x_F)(NTU)_{v_C}}{\pi k' v c \cdot d_m^2};$$

$$\tau_{\mathrm{nec.}\,E} = \frac{m(x_F - x_W)(NTU)_{v_E}}{\pi k' v E \cdot d_m^2}; \tag{28}$$

$$\tau_{\mathrm{nec.}} = \tau_{\mathrm{nec.}\,C} + \tau_{\mathrm{nec.}\,E} \tag{29}$$

în care: m este cantitatea de substanță volatilă în kmol din picătura cu diametrul d_m; $\tau_{\mathrm{nec.}}$ — timpul necesar pentru obținerea transferului dorit.

Indicele C se referă la partea de concentrare a coloanei de rectificare, iar indicele E la partea de epuizare.

Este deci necesar ca: $\tau \geqslant \tau_{\mathrm{nec.}}$ pentru realizarea separării dorite, în care:

$$\tau = \frac{I_{\mathrm{tot}}}{W_l} \tag{30}$$

este timpul real de cădere a picăturii.

Concluzii

Coloanele de rectificare cu ceață prezintă următoarele avantaje:

— Suprafețe de contact între lichid și vapori foarte mari, deci schimb de substanțe eficace.

— Diferența de presiune între blaz și capul coloanei este foarte mică (circa 5—10 mm C.A.). Căderea de presiunea atît de mică a acestor coloane le conferă prioritate la separări în vid, dacă se evită antrenarea picăturilor de lichid de către curentul de vapori.

— Coloana fiind un simplu cilindru cu cîteva duze de pulverizare este evident că se realizează economii importante de materiale și manoperă de confecționare. Simplitatea constructivă rezolvă și problema construirii rapide sau improvizării ieftine a unui aparat de distilare.

— Pot fi construite cu ușurință din materiale anticorosive, cu un consum de material mult mai redus decît la alte aparate de distilare.

— Au putere de separare mare.

— Dacă sînt judicios proiectate au gabarite mai reduse decît alte tipuri de coloane de rectificare.

— Au reținere mică de lichid, ceea ce le face preferabile pentru rectificări discontinue sau cînd există pericolul descompunerii prin menținerea îndelungată a lichidului în coloană.

— Pe lîngă posibilitățile clasice de reglare a procesului de rectificare, mai au două posibilități suplimentare, și anume: modificarea diametrelor picăturilor care formează refluxul și modificarea dimensiunii picăturilor lichidului supus rectificării.

— Sînt indicate și pentru rectificarea lichidelor, care au tendința de a depune substanțe solide care ar putea înfunda alte tipuri de coloane. În astfel de cazuri campania de lucru este mai lungă.

— Se curăță și se întreține mai ușor decît alte tipuri de coloane.

Ca dezavantaje se pot menționa:

— Consum de energie pentru pulverizarea lichidului.

— Posibilitatea de înfundare a duzelor.

Dacă se lucrează cu lichide lipsite de impurități mecanice sau se asigură o filtrare bună, ultimul dezavantaj poate fi eliminat.

Ținînd cont că dezavantajele sînt neînsemnate față de avantaje, considerăm necesare aprofundarea studiului acestui tip de coloană de rectificare și aplicarea lui în industrie.

Bibliografie

1. Bratu, Em. A. Operații și utilaje în industria chimică, vol. II. București, Ed. tehnică, 1961.
2. *** M.I.P.C. Procese și aparate în industria chimică. București, Ed. tehnică, 1959.
3. *** Manualul inginerului termotehnician, vol. 3. București, Ed. tehnică, 1962.
4. *** Manualul inginerului chimist, vol. 3. București, Ed. tehnică, 1963.
5. *** Manualul inginerului chimist, vol. 4. București, Ed. tehnică, 1954.
6. Bănărescu, M. Motoare cu ardere internă, vol. 1. București, Ed. tehnică, 1957.

Informaţii economice

Evoluţia producţiei de materiale plastice pe plan mondial. Producţia mondială de materiale plastice şi răşini sintetice a evoluat în perioada 1955—1961, după cum urmează:

Produsul	mii t			din producţia totală, %		
	1955	1958	1961	1955	1958	1961
Fenoplaste şi aminoplaste	991	1 236	1 717	29,7	25,8	22,2
Răşini alchidice, epoxidice şi poliesteri	424	589	982	12,7	12,3	11,4
Policlorură de vinil	537	1 009	1 781	19,1	21,1	23,0
Polistiren	384	546	913	11,5	11,4	11,8
Poliolefine	237	546	1 259	7,1	11,4	16,3
Alte răşini	665	866	1 189	19,9	18,0	15,3
Total	3 338	4 792	7 741	100,0	100,0	100,0

După cum rezultă din această tabelă producţia de materiale plastice şi răşini sintetice a crescut de peste două ori în timp de şase ani pe plan mondial. Indicii cei mai mari de creştere s-au obţinut în producţia de poliolefine, a căror producţie a sporit de aproape şase ori, trecînd de pe ultimul loc în clasificarea menţionată în anul 1955 pe locul al treilea în anul 1961, în ceea ce priveşte tonajul producţiei după fenoplaste şi aminoplaste şi după policlorura de vinil. Pe locul doi în ceea ce priveşte indicele de creştere a producţiei în perioada susmenţionată se află policlorura de vinil, al cărei volum de producţie a sporit de peste trei ori.

Ponderea pe care o ocupă în producţia mondială s-a menţinut practic aceeaşi în această perioadă pentru polistiren, precum şi pentru răşinile poliesterice, epoxidice şi alchidice. Producţia fenoplastelor şi aminoplastelor, care a crescut aproape de două ori în perioada 1955—1961 şi ocupă ca tonaj primul loc pe plan mondial, a scăzut de la 29,7 la 22,2%.

★

Evoluţia producţiei de fibre pe plan mondial. Producţia mondială de fibre sintetice şi artificiale a evoluat în perioada anilor 1958—1961 după cum urmează, în mii t:

Produsul	1958	1959	1960	1961	1961/1959, %
Fibre sintetice	417,5	577,0	709,0	831,4	+ 99
Celofibră	1 318	1 424	1 468	1 539	+ 16,7
Fibre reyon	963,9	1 097	1 136	1 154	+ 19,7
Fibre celulozice total	2 282	2 522	2 604	2 692	+ 18
Fibre chimice total	2 699	3 099	3 314	3 524	+ 30

Din examinarea acestei tabele rezultă în mod evident că, în timp ce producţia de fibre sintetice s-a dublat în patru ani, toate fibrele artificiale nu au avut indici de creştere a producţiei mai mari de 20%, în aceeaşi perioadă.

ŞTIRI DIN R. S. CEHOSLOVACĂ

Profesorul Wichterle de la Institutul de chimie macromoleculară de pe lîngă Academia de Ştiinţe Cehoslovacă a elaborat un procedeu de fabricare a lentilelor de contact din esteri metacrilici. Experimentările clinice efectuate cu aceste lentile au dus la concluzia că ele pot fi folosite cu succes, fiind mai economice şi mai bune decît cele fabricate pînă în prezent. Aceste lentile, confecţionate dintr-un material hidrofil, sînt suple, nu irită corneea, sînt permeabile la oxigen şi au bune proprietăţi optice. Industria cehoslovacă va începe în scurt timp producţia lor, din care o mare parte va fi destinată exportului.

★

Producţia globală industrială a R. S. Cehoslovace a crescut în anul 1962 cu 6,2% faţă de anul 1961. Industria chimică a marcat în aceeaşi perioadă un indice de creştere de 12%.

În anul 1962 producţia de acid sulfuric a atins 642 600 t faţă de 599 000 t în 1961, marcînd o creştere de 7,3%. Producţia de îngrăşăminte azotoase a crescut de la 144 100 t N în 1961 la 153 900 t N în 1962, marcînd o creştere de 6,8%.

Producţia de îngrăşăminte fosfatice a crescut de la 167 400 t P_2O_5 în 1961 la 180 500 t P_2O_5 în anul 1962, marcînd o creştere de 7,8%. Producţia de materiale plastice a crescut în aceeaşi perioadă de la 68 900 t la 74 300 t, marcînd o creştere de 7,8%.

★

Materiale pentru industria materialelor de sinteză. La expoziţia internaţională de la Brno (R.S.C.), la standul de materiale destinate industriei de materiale plastice s-au remarcat printre altele un recipient de polimerizare cu o capacitate de 16 m³,

executat din oţel inoxidabil, o maşină de xantogenare, destinată fabricilor de viscoză, o coloană cu disc rotativ, pentru degazarea latexului de cloropren etc.

În special a atras atenţia recipientul de polimerizare, care este utilizat la fabricarea cauciucului sintetic. Interiorul recipientului este răzuit continuu, în aşa fel încît să se evite formarea depunerilor pe pereţi, pentru a permite o răcire eficace cu ajutorul unei mantale duble în care circulă un curent de apă. De asemenea, un agitator acţionează ca dispozitiv de răcire. Aparatul poate lucra la o presiune de 10 at în interiorul recipientului propriu-zis şi la 4 at în mantaua dublă.

ŞTIRI DIN R. P. POLONĂ

Industria poloneză de materiale plastice se află în plină dezvoltare. În perioada 1960—1965, capacitatea de producţie a acestei industrii va creşte de circa patru ori.

Pe sortimente, dinamica producţiei în perioada 1958—1965 se prezintă astfel, în mii tone:

	Anul 1958	1959	1960	1965
Materiale plastice total	27,1	37,6	55,1	200
din care:				
fenoplaste	10,7	13,4	14,7	29,5
aminoplaste	4,6	5,9	10,6	39,3
policlorură de vinil	4,2	7,5	13,4	60,0
polistiren	—	—	3,6	10,0

Din tabela de mai sus rezultă că indicele cel mai mare de creştere îl prezintă policlorura de vinil, atît pe bază de carbid cît şi pe bază de gaze de rafinărie şi gaze naturale. Pentru realizarea capacităţii de producţie prevăzută în anul 1965, în afara măririi instalaţiilor existente, se vor construi noi instalaţii. Astfel, la Combinatul chimic de la Oswiecin capacitatea de producţie a policlorurii de vinil pe bază de carbid va creşte de la 14 000 t în anul 1960 la 25 000 t în anul 1965, iar la Combinatul de azot de la Tarnow se va pune în funcţiune pînă în anul 1965 o instalaţie de policlorură de vinil pe bază de gaze naturale, cu o capacitate de producţie de 35 000 t/an. La Combinatul chimic Kedziercyn va intra în funcţiune, în aceeaşi perioadă, o instalaţie de polietilenă de 10 000 t/an.

ŞTIRI DIN R. P. UNGARĂ

În anul 1965, industria chimică maghiară, care va beneficia de investiţii mai mari decît alte ramuri ale economiei, va produce anual 780 000 t îngrăşăminte chimice, 400 000 t acid sulfuric şi 38 000 t clor. Producţia de materiale sintetice va creşte pînă în anul 1965 de trei ori. Capacitatea de prelucrare a rafinăriilor de petrol va atinge 4,5 mil. t.

Pentru realizarea producţiei de îngrăşăminte se prevede construirea unei uzine de amoniac cu o capacitate de producţie zilnică de 400 t. Pentru realizarea producţiei de acid sulfuric se construiesc două uzine cu o capacitate de producţie de 220 000 t/an. În ceea ce priveşte producţia de materiale plastice în decurs de cinci ani, pînă în anul 1967, se prevede sporirea producţiei de policlorură de vinil de cinci ori. În acest scop se vor construi noi unităţi pentru fabricarea şi prelucrarea policlorurii de vinil şi a altor răşini sintetice şi materiale plastice. Investiţii importante vor fi acordate pentru modernizarea şi mărirea capacităţii uzinelor chimice existente, precum şi pentru construirea de noi unităţi.

★

În R. P. Ungară producţia de medicamente a cunoscut o mare dezvoltare în ultimii ani. În tabela de mai jos se indică la principalele sortimente dinamica producţiei în perioada 1955—1961:

Produsul	1955	1959	1960	1961
Penicilină, miliarde U.I.	6 365	9 809	14 441	12 357
Streptomicină, kg	444	1 395	2 200	—
Ultraseptil, kg	14 663	17 001	19 271	—
Cloromicetină, kg	1 872	24 121	38 999	53 085
Vitamina B_{12}, g	530	3 649	9 062	24 050
Vitamina B_1, kg	2 865	12 523	16 098	25 364
Vitamina D_2, kg	70	96	117	—
Sulfoguanidină, t	32	147	170	—
Fenacetină, t	50	210	350	—
Acid salicilic, t	107	217	246	—
PAS, t	—	118	137	—

Din această tabelă rezultă că creşteri însemnate s-au realizat la antibiotice şi la vitamine. În momentul de faţă 60% din producţia maghiară de medicamente este destinată exportului. Printre ţările care cumpără medicamente din R. P. Ungară, în afară de U.R.S.S., un loc important îl ocupă R. F. Germană şi Franţa.

ŞTIRI DIN U.R.S.S.

În cursul acestui an la Uzina de acetat de polivinil din Erevan a intrat în funcţiune prima instalaţie de mare capacitate de acetilceluloză, cu obţinerea anhidridei acetice ca produs secundar. Ca materie primă se folosesc celuloza din lemn şi acidul acetic.

Procesul de fabricaţie este un proces tehnologic continuu, datorită căruia cheltuielile de muncă pentru o tonă produs finit se reduc de 10 ori şi consumul de abur de aproape două ori.

Acetilceluloza se utilizează la fabricarea fibrelor acetat de calitate superioară, materialelor plastice, filmului cinematografic neinflamabil şi lacurilor rezistente la lumină.

★

La o fabrică de alcool sintetic şi la Combinatul nr. 18 din Başkiria au fost date în exploatare pentru prima oară instalaţii industriale de mare capacitate pentru fabricarea polietilenei de joasă şi înaltă presiune.

Procedeul de fabricaţie asigură calitatea superioară a polietilenei la un preţ redus. De asemenea, se reduc mult investiţiile capitale pe tona de produs şi consumul de energie electrică, abur, iar necesarul de braţe de muncă scade.

Pînă la sfîrşitul septenalului se prevede creşterea capacităţilor de producţie de polietilenă de înaltă presiune, care are perspective mari de utilizare în industrie.

★

La Uzina de îngrăşăminte azotoase din Gorlovo au fost montate noi utilaje pentru fabricarea polistirolului rezistent la şoc. Metoda de polimerizare utilizată pentru obţinerea polistirolului rezistent la şocuri este mai eficientă în comparaţie cu metoda mecano-chimică folosită pînă în prezent.

Rezistenţa la şoc a polistirolului rezultat este de 1,5 ori mai mare decît a celui obişnuit. De asemenea, el are însuşiri dielectrice superioare. Noul produs se fabrică sub formă de plăci, din care se pot obţine diverse produse tehnice şi de menaj.

Organizarea vinderii şi cumpărării brevetelor în U.R.S.S. Recent, s-a constituit la Moscova, sub numele de Litsenstorg, un oficiu care se va ocupa de vinderea în străinătate a licenţelor de invenţii sovietice şi de cumpărare a drepturilor de exploatare a brevetelor străine. Prin organizarea acestei instituţii se urmăreşte dezvoltarea schimburilor de brevete între U.R.S.S. şi celelalte ţări.

★

Un nou procedeu de eliminare a asfalturilor conţinute în uleiurile din petrol. În urma cercetărilor efectuate în U.R.S.S. se va aplica un nou procedeu de eliminare a asfaltului conţinut în uleiurile de provenienţă petrolieră.

Procedeul foloseşte un catalizator de fier, care permite cracarea asfaltului. Catalizatorul dă rezultate bune atît în prezenţa produşilor bogaţi în sulf cît şi a produşilor cu conţinut redus de compuşi sulfuroşi. Aceasta permite rezolvarea problemei otrăvirii catalizatorului.

La început, procedeul va fi aplicat la tratarea produselor cu conţinut mic de asfalt, deşi procedeul permite, suprimînd depozitele de cărbune de pe catalizator, tratarea produselor cu conţinut mediu de asfalt. Catalizatorii sînt utilizaţi 12—15 ore între două regenerări, şi randamentul de ulei tratat este de 95%.

★

Fabricarea alcoolilor şi aldehidelor. Progrese importante în tehnica oxosintezei pentru prepararea alcoolilor şi aldehidelor au fost realizate de cercetători sovietici. Aceştia utilizează propilena ca materie primă, ceea ce permite obţinerea unor randamente ridicate de alcool butilic şi aldehide. Reacţia conţine trei operaţii succesive:

— se prepară întîi cobalt-carbonilul, care serveşte drept catalizator, şi aldehidele butirice, făcînd să reacţioneze oxidul de carbon cu cobaltul şi propilena;

— carbonilul este separat, și o parte a acestui produs este descompusă prin hidrogenare cu recircularea celeilalte părți;

— aldehidele sînt hidrogenate separat pe un catalizator de nichel-crom pentru prepararea alcoolilor.

Ceea ce este nou în acest procedeu este recircularea unei părți din cobalt-carbonil în reactorul primar, ceea ce permite coborîrea temperaturii de reacție și îmbunătățirea randamentului.

ȘTIRI DIN R.A.U.

Uzina de îngrășăminte chimice de la Attaca a atins în anul trecut o producție de 300 000 t. Anul acesta, în cadrul acestei uzine, a început construirea unei instalații de sulfat de amoniu cu o capacitate de producție de 100 000 t/an, folosind ca sursă de sulf zăcămintele de sulf din Peninsula Sinai.

În cadrul aceleiași uzine urmează a se construi și alte instalații, după cum urmează: o secție de amoniac cu o capacitate de producție de 360 t/zi, o secție de acid azotic de 600 t/zi, o secție de azotat de amoniu de 485 t/zi și o secție de azotat de calciu de 400 t/zi.

O a doua mare uzină de îngrășăminte din R.A.U. se află amplasată la Assuan. Această unitate, pusă în funcțiune în anul 1961, este prevăzut a fi extinsă pînă la o capacitate de producție de 600 000 t/an azotat de amoniu. În cadrul acestei uzine se preconizează de asemenea și construirea unor instalații pentru fabricarea de nitrofosfați.

Pînă în anul 1965 se prevede construirea a trei uzine de superfosfat la Kafr-el-Zayat, la Abu Zaabal și la Assait. De asemenea, se preconizează construirea unui atelier de sulfat de amoniu și a unui atelier de azotat de amoniu și de calciu.

Producția de îngrășăminte a Republicii Arabe Unite a atins în anul 1961 106 000 t azot sub formă de azotat de calciu și 64 930 t azot sub formă de azotat de amoniu. Consumul de îngrășăminte chimice a atins în aceeași perioadă 160 000 t N, 95 000 t P_2O_5 și 1 000 t K_2O. Pentru acoperirea necesarului, în afară de producția proprie, R.A.U. a importat îngrășăminte în principal din țările lagărului socialist. În perspectivă, prin punerea în funcțiune a barajului de la Assuan, care va permite irigarea unor noi suprafețe agricole, se întrevede o creștere masivă a consumului de îngrășăminte chimice în Republica Arabă Unită.

★

În baza unui acord recent încheiat, R. P. Ungară va acorda asistență tehnică Republicii Arabe Unite, pentru punerea în funcțiune a uzinei de medicamente proiectate de către R. P. U. În această uzină, care va fi pusă în funcțiune încă în cursul acestui an, se vor produce pentru început 25 de specialități, folosind materii prime livrate de R.P.U.

ȘTIRI DIN INDIA

Consumul de carbonat de sodiu al Indiei a crescut de la 239 000 t în 1958 la 320 000 t în 1962 și se prevede o creștere pînă la 425 000 t în 1965.

În anul 1962 consumul de sodă al Indiei s-a repartizat pe principalele industrii consumatoare, după cum urmează:

industria sticlei	88 000 t;
industria săpunului	37 000 t;
industria textilă	13 000 t;
industria hîrtiei	8 000 t;
industria bicromatului	8 000 t;
alte produse chimice	53 000 t;
alte utilizări	112 000 t.

În trecut consumul de sodă a fost în principal acoperit din import. În prezent însă se dispune de o producție proprie, care a atins 80 000 t. În cel de-al doilea plan de cinci ani se prevede o creștere a producției de sodă pînă la 230 000 t/an, care, la sfîrșitul celui de-al treilea plan de cinci ani, va spori pînă la 450 000 t/an.

★

Folosirea rășinilor fenolice ca agent de șarjare a cauciucului. În India, după o serie de cercetări efectuate, s-a stabilit că rășinile fenolformaldehidice catalizate cu alcalii (rezol) și cele catalizate cu acizi (novolac), precum și produsele de condensare fenol, furfurol și lignină pot fi folosite cu agenți de șarjare în locul negrului de fum, fără a modifica proprietățile esențiale ale amestecului. De exemplu, în ceea ce privește duritatea, elasticitatea și alungirea, novolacul adiționat sau nu cu condensatul pe bază de lignină ameliorează proprietățile amestecurilor, fără a atinge totuși proprietățile obținute cu negru de fum. Folosirea condensatului singur sau adiționat cu proporții diferite de negru de fum permite mărirea rezistenței la tracțiune.

★

Economie de hidrogen în rafinării. Un procedeu pus de curînd la punct în S.U.A. permite recuperarea hidrogenului plecînd de la gazele reziduale ale rafinăriilor, prin transformarea catalitică a amestecurilor de hidrogen și hidrocarburi în hidrogen și carbon. Gazul convertit obținut conține 90—95% hidrogen cu puține hidrocarburi reziduale. Acest gaz este separat de carbon, care, la rîndul său, este ars, pentru a furniza caloriile necesare funcționării instalațiilor. Căldura necesară operației fiind relativ mică, se dispune de un exces de carbon care poate fi transformat în oxid de carbon pentru necesitățile rafinăriei.

★

Fabricarea fibrelor de cuarț și a fibrelor ceramice. Cu ocazia unei reuniuni a Asociației inginerilor chimiști americani a fost descris un procedeu de fabricare a fibrelor policristaline.

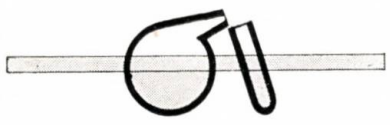
La bioxid de zirconiu sau bioxid de titan se adaugă un liant organic, și amestecul obținut este filat. Prin calcinarea fibrelor se elimină suportul organic, obținîndu-se o fibră minerală cu microstructură, care, atunci cînd granulele au dimensiuni convenabile, prezintă o rezistență la tracțiune și un modul ridicat.

De exemplu, s-a descris prepararea unui fir de cuarț care păstrează cel puțin 50% din calitățile mecanice inițiale cînd este supus unei temperaturi mai mari de 500°C.

Aceste fire pot fi folosite la confecționarea parașutelor, deoarece rezistă la temperaturi foarte înalte, care apar atunci cînd se desface parașuta.

★

Folosirea amidonului de porumb în industria hîrtiei. Încercări făcute la Institutul de chimie a hîrtiei din Appleton (S.U.A.) au arătat că amidonul provenind din făina de porumb poate fi folosit în locul amidonului de manioc în industria hîrtiei și a cartonului. Amidonul de porumb obținut pe cale uscată dă aceleași rezultate ca și cel de manioc și este cu mult mai ieftin.



Documentare

Procese şi aparate

Schimbul caloric în aparatele cu agitator care lucrează cu lichide vîscoase. Cercetările efectuate au avut drept scop să clarifice posibilitatea folosirii aparatelor cu agitator ca polimerizatoare industriale, în care este necesară eliminarea unor cantităţi mari de căldură din soluţii vîscoase la o diferenţă limitată a temperaturilor de lucru. Se descriu scheme de principiu ale instalaţiei experimentale şi modul de calcul al diferitelor agitatoare. În urma experienţelor efectuate, s-a ajuns la concluzia că alegerea tipului de agitator şi regimului său de lucru pentru reactoarele industriale trebuie efectuată pe baza unei fundamentări experimentale şi de calcul aprofundate.

(Him. maşinostr., nr. 3, mai-iunie 1963, p. 17–22).

Curgerea fluidelor printr-un strat de material granulat. Lucrarea face parte dintr-o serie de cercetări consacrate analizei curgerii turbulente a fluidelor în strat fluidizat. Se arată aplicabilitatea relaţiilor deduse pentru un regim hidrodinamic arbitrar şi pentru determinarea pierderilor de presiune în faza solidă.

Se descriu pe larg condiţiile de curgere a unui lichid printr-un strat de material granulat fix sau fluidizat, precum şi condiţiile de sedimentare.

(Collect. czechoslov. chem. Commun, 28, nr. 6, iunie 1963, p. 1 357–1 363).

Rectificarea unor soluţii la limita fazelor solid-lichid.

Chem. Ing. Techn., 35, nr. 6, iunie 1963, p. 410–421.

Bilanţul termic al unui distilator în curent de vapori şi calculul lui grafic.

Chimica Industria, 45, nr. 6, iunie 1963, p. 540–548.

Studiul uscării materialelor păstoase pe uscătoare cu valţuri.

Jurn. VHO im. D. I. Mendeleeva, 8, nr. 3, mai-iunie 1963, p. 358–360.

Studiul mecanismului transportului de materiale prin calcinatoare rotative în industria sodei.

Przemysl. chem., 42, nr. 4–5, aprilie-mai 1963, p. 207–209.

Noi metode de plumbuire a aparaturii chimice.

Him maşinostr., nr. 3, mai-iunie 1963, p. 35–36.

Chimie fizică

Studiul potenţialelor chimice şi al coeficienţilor de activitate ai componentelor soluţiilor solide binare. S-a studiat soluţia solidă de $K_2SO_4 \cdot CuSO_4 \cdot 6H_2O$ şi $(NH_4)_2SO_4 \cdot CuSO_4 \cdot 6H_2O$ la 25°C. Prin metoda celei de a treia componente s-au calculat activităţile, coeficienţii de activitate ai componentelor şi energiile libere excedentare în funcţie de compoziţia soluţiei solide.

Cercetările efectuate au arătat că soluţiile solide studiate par a avea unele trăsături comune cu soluţiile obişnuite.

(Vestnik LGU. seriia fiz. i him., 18, nr. 2, aprilie-iunie 1963, p. 91–95).

Influenţa dizolvanţilor neapoşi asupra complecsării indiului (III) cu rodanuri. În vederea unui studiu mai aprofundat al influenţei naturii dizolvantului asupra compoziţiei şi stabilităţii complecşilor indiului (III) cu rodanuri, s-au cercetat soluţiile apoase de acetonitril, dimetilformamidă, precum şi dizolvanţii respectivi în stare anhidră.

Cercetările au arătat că reacţia de complecsare este influenţată în special de interacţiunea ionilor complecsantului cu moleculele dizolvantului şi, în mai mică măsură, de valoarea constantei dielectrice a acestuia.

Creşterea concentraţiei de dimetilformamidă favorizează solvatarea ionilor de indiu, împiedicînd astfel formarea unor complecşi cu compoziţie mai complicată.

(Ukr. him. jurn., 29, nr. 6, iunie 1963, p. 590–600).

Dependenţa proprietăţilor peliculelor de latex de polimetilacrilat de masa moleculară. Autorii au studiat procesul de formare a peliculelor de latex de polimetilacrilat şi proprietăţile acestora în intervalul de mase moleculare de 2 700–82 000.

Peliculele libere de latex s-au obţinut prin uscare foarte lentă (în prezenţa unui exces de vapori de apă), pe rame de sticlă şi teflon.

Experienţele au arătat că, prin mărirea masei moleculare a polimerului, în latexurile de polimetilacrilat se realizează o scădere a absorbţiei de apă şi o creştere a rezistenţei peliculelor. Spre deosebire de peliculele din latex de cauciuc natural, peliculele din polimetilacrilat capătă o structură compactă după 48 de ore de la începutul formării lor.

(Koloidn. J., 25, nr. 3, mai-iunie 1963, p. 278–281).

Studiul sarcinilor electrice care apar la deformaţia polimerilor. Lucrarea studiază natura efectului electroelastic la polimeri şi influenţa diverşilor factori asupra acestui efect.

Studiul apariţiei sarcinilor electrice la deformarea vulcanizatelor s-a efectuat atît în regim de compresie statică cît şi de întindere statică.

Efectul electroelastic este determinat de modificarea dirijării inductive a sarcinilor pe electrozi în urma modificării formei probelor electrizate.

Electrizarea iniţială a probelor, care provoacă efectul electroelastic, poate apărea datorită polarizării de tip electret în urma orientării moleculelor înlănţuite, care conţin grupe polare, sub acţiunea cîmpului mecanic.

(Kolloidn, J., 25, nr. 3, mai-iunie 1963, p. 334–340).

Cercetări asupra trecerii arderii substanţelor inflamabile în explozie. (I).

J. fiz. him., 37, nr. 6, iunie 1963, p. 1 304–1 310.

Mecanismul apariţiei tensiunilor interne la întărirea liantilor.

Kolloidn. J., 25 nr. 3, mai-iunie 1963, p. 359–365.

Despre mecanismul reacției dintre xantogenați și sulfurile metalice.
Țvet. met., **36**, *nr. 6, iunie 1963, p. 10–18.*

Modificări de volum la amestecarea anhidridei trifluoracetice cu acetona. Puntea de oxigen.
Bull. de l'Acad. Polon. Sci., série des sciences chimiques, **11**, *nr. 5, mai 1963, p. 301–303.*

Concepții noi asupra cristalizării.
Metal Progres, nr. 5, mai 1963, p. 67–74.

Cinetică și cataliză

Cercetări asupra cineticii de hidrogenare catalitică în fază lichidă. IV. Rolul potențialului de electrod al catalizatorului de platină în soluții apoase. S-a stabilit că viteza hidrogenării catalitice de contact pe platină în fază lichidă depinde de potențialul de electrod și că unui anumit potențial îi corespunde aceeași viteză, independent dacă hidrogenarea s-a efectuat cu hidrogen gazos sau electrolitic.

Electrohidrogenarea (hidrogenarea prin electroliză) prezintă numeroase avantaje față de hidrogenarea directă. Difuziunea hidrogenului dizolvat nu este un factor determinat de viteză, deoarece nu se produce în serie cu reacția de hidrogenare, astfel încît prin electrohidrogenare se pot realiza viteze mai mari. În afară de aceasta, în cazul electrohidrogenării, vitezele pot fi măsurate mai comod și este posibil să se stabilească o corelație între viteză și potențialul de electrod.

Între viteza de hidrogenare și potențialul de electrod al catalizatorului s-a stabilit relația: $\log I = \log I_0 - bE$, unde I este viteza de hidrogenare, E – potențialul de electrod al catalizatorului și I_0 și b – constante. Constanta b depinde numai în mică măsură de natura substratului și de starea catalizatorului. I_0, care este funcție de concentrația substratului, poate folosi ca măsură a gradului de hidrogenare al substratului.

În experiențe efectuate cu apă grea s-a stabilit că dubla și tripla legătură carbon – carbon sînt hidrogenate după un mecanism radicalic prin atomi de hidrogen adsorbiți, în timp ce nitroderivații aromatici și acizii halogenacetici sînt reduși după un mecanism ionic.

(Acad. Sci. Acta chim. hung., **37**, *fasc. 3, p. 295–311).*

Difuziunea efectivă în catalizatori poroși. Gradul de eficacitate al contactului catalitic prezintă interes nu numai pentru practica industrială, ci și pentru a putea diferența cunoștințele de cinetică chimică propriu-zisă de cele ale cineticii totale. Se știe că pe de o parte suprafața de reacție se identifică cu suprafața internă a porilor granulelor catalizatorului, iar, pe de altă parte, rezistența fluodinamică «întîrzie» transportul reactanților din amestecul gazos la suprafața de reacție, precum și îndepărtarea produselor de reacție de la aceasta.

În general, cea mai mare parte din rezistență este localizată în porii granulelor; de aceea, ceea ce interesează este problema fluodinamicii «interne». În schimb, rezistența fluodinamică «externă», care este localizată în canalele dintre granule, devine parametrul hotărîtor pentru cinetica totală numai în cazuri rare, cînd reacția se desfășoară cu o constantă de viteză foarte ridicată.

În articolul prezentat, autorul se ocupă cu problema fluodinamicii «interne». Cu ajutorul unui procedeu, el a reușit să coreleze direct permeabilitatea catalizatorului, difuzivitatea componentelor gazoase și caracteristicile amestecului în reacție. Acest procedeu introduce «coeficientul de difuziune efectivă», care se poate aplica la oricare sistem chimic, pentru a descrie comportarea fluodinamică. El permite deci generalizarea formulărilor asupra eficacității catalizatorului, expuse pînă în prezent de diferiți autori pentru cazuri diferite. Formularea interesează direct experimentarea.

(Chimica Industria, **45**, *nr. 5, mai 1963, p. 553–558).*

Influența clorurii ferice asupra oxidării inhibate a polipropenei. S-a cercetat cinetica oxidării termice inhibate a polipropenei în prezența clorurii ferice și a dezactivatorilor cu acțiune de complexare și reducere. Rezultatele obținute concordă cu concepția că prezența clorurii ferice ridică concentrația radicalilor alchil, în urma descompunerii catalitice paralele a compușilor peroxidici și a propenei. Drept dezactivatori s-au utilizat diferiți compuși, printre care:

$$Na_2S_2O_3,\ Na_2S,\ (C_2H_5)_2N-C(S)-S_2-C(S)-N(C_2H_5)_2,$$
$$(C_{16}H_{33}O)_2P(S)SH,\ [C_6H_5(C_2H_5)N-C(S)-S]_2Zn.$$

(Chem. Zvesti, **17**, *nr. 6, iunie 1963, p. 425–453).*

Influența gradului de nesaturare asupra cineticii de hidrogenare a hidrocarburilor policiclice. S-au măsurat constantele de viteză ale reacției de hidrogenare a unei serii de hidrocarburi aromatice (benzen, difenil, tetracen, antracen, naftalină, 2,7-dimetilnaftalină, 1,2-benzatracenă, piren etc.) pe un catalizator de platină. S-a dovedit că viteza de adiție a hidrogenului la hidrocarburile de același tip (liniare, angulare sau centrate) depinde de gradul de nesaturare al acestora. Aceasta se poate explica prin felul orientării geometrice a moleculei respective pe suprafața catalizatorului.

Autorii au arătat că viteza de hidrogenare mai depinde de natura dizolvantului și de raportul dintre substanța adsorbită și hidrogen.

(Kin. i kataliz., **4**, *nr. 3, mai-iunie 1963).*

Cinetica reacției de sinteză și descompunere a ureei. Se prezintă un studiu al cineticii reacției de sinteză și descompunere a ureei la temperatura de 150–200°C, utilizată în practica industrială. Ecuația cinetică s-a dedus în următoarele ipoteze: *a)* reacția $2NH_3 + CO_2 \rightleftarrows CO(NH_2)_2 + H_2O$ este reversibilă și concordă cu schema clasică a lui Guldberg-Waage și *b)* faza gazoasă poate fi neglijată.

S-a emis ipoteza că reacția de sinteză are un mecanism diferit de cel al reacției de descompunere și decurge prin stadiul formării intermediare a unui cianat, similar procesului la temperaturi mai joase.

(Bull. de l'Acad. Polon. Sci., série des sciences chimiques, **11**, *nr. 5, mai 1963, p. 261–266).*

Otrăvirea catalizatorilor de nichel cu sulfură de carbon. Autorii au studiat absorbția sulfurii de carbon pe catalizatori de nichel din soluții benzenice și din fază de vapori, în condițiile reacției de hidrogenare a benzenului. Paralel s-a putut determina variația activității catalitice a unei serii de catalizatori de nichel pe suport. S-a constatat că cantitatea de sulf, din sulfura de carbon, absorbită pe unitate de suprafață de catalizator este constantă.

În ceea ce privește toxicitatea sulfului din sulfura de carbon, în raport cu nichelul, aceasta este de cinci ori mai mare decît cea a sulfului tiofenic. În cazul adsorbției din soluție, se blochează întreaga suprafață a catalizatorului.

(Kin. i kataliz., **4**, *nr. 3, mai-iunie 1963, p. 409–415).*

Viteza relativă de reacție a diferitelor duble legături la hidrogenarea cu hidrazină. În urma reacțiilor efectuate s-a ajuns la concluzia că dublele legături izolate din hidrocarburile alifatice cu catene lungi reacționează, în general, cu aceeași viteză la hidrogenarea cu hidrazină în soluție alcoolică. S-a constatat că numărul dublelor legături (una, două sau trei), faptul că hidrocarbura are 18 sau 22 atomi de carbon, precum și faptul că se lucrează cu un alcool nesaturat, un acid nesaturat sau un ester nesaturat nu prezintă importanță prea mare. Dublele legături *trans* au fost hidrogenate practic cu aceeași viteză ca dublele legături *cis*.

O comportare diferită a fost observată în cazul dublelor legături marginale. De exemplu, dubla legătură a acidului undecenoic a fost hidrogenată cu o viteză de opt ori mai mare decît cea a acidului oleic. De asemenea, și dublele legături ale sistemelor conjugate sînt atacate mai ușor. Astfel, ambele duble legături ale acidului *trans*, *trans*-9,11-octadecadienic s-au hidrogenat cu aceeași viteză ca unica dublă legătură a acidului oleic.

(Fette, Seifen, Anstrichmittel, **65**, *nr. 5, mai 1963, p. 395–397).*

Despre stabilitatea soluțiilor de policarbonați. Alcooliza policarbonaților depinde de starea sistemului de reacție. Condensatele de bună calitate, obținute la limita de separare a două faze din dizolvanți puri, nu manifestă

o scădere vizibilă a vîscozității. Produsele reesterificate își mențin aproximativ vîscozitatea inițială. Aceasta se poate explica prin gradul de puritate al condensatelor, de exemplu prin lipsa impurităților cu rol catalitic. Vîscozitatea soluțiilor este influențată, în afară de alcooliză, și de alte fenomene asociate, fapt dovedit de creșterea în timp a vîscozității policarbonaților reesterificați.

(Chem. Zvesti, **17**, *nr. 6, iunie 1963, p. 425—433).*

Reacțiile dintre moleculele de oxid de azot excitate electronic și hidrocarburi.

Canad. J. Chem., **41**, *nr. 5, mai 1963, p. 1 207—1 222.*

Cinetica adsorbției din soluții.

J. fiz. him., **37**, *nr. 6, iunie 1963, p. 1 251—1 257.*

Cinetica flotației.

Chem. Listy, **57**, *nr. 5, mai 1963, p. 449—466.*

Studiul catalizatorului pe bază de oxid de crom pentru polimerizarea etenei.

Kin. i kataliz. **4**, *nr. 3, mai-iunie 1963, p. 492—494.*

Rolul catalizatorului în ciclizarea esterilor glutamici.

Helv. chim. acta, **46**, *nr. 4, iunie 1963, p. 1 429—1 445.*

Influența temperaturii asupra vitezei de transformare a hidrocarburilor sub acțiunea radiațiilor.

Kin. i kataliz. **4**, *nr. 3, mai-iunie 1963, p. 337—348.*

Chimie anorganică

Transformările termice ale gelurilor de aluminosilicați. În vederea studierii mai aprofundate a naturii transformărilor termice ale metacaolinitului, s-au studiat aceste transformări pe geluri de aluminosilicat preparate în mod adecvat, în decursul încălzirii lor pînă la 1 400°C. S-a stabilit că formarea fazelor cristaline în geluri depinde într-o mare măsură de structura inițială a gelului, care, la rîndul ei, depinde de condițiile de precipitare. În domeniul de temperaturi 925—940°C, în geluri omogene are loc cristalizarea mulitului, în timp ce în cele neomogene (conținînd böhmit) are loc cristalizarea α-Al_2O_3 și a mulitului. Mulitul format în intervalul 925—1 250°C rămîne stabil în decursul încălzirii pînă la 1 400°C.

(Jurn. neorg. him., **8**, *nr. 7, iulie 1963, p. 1 678—1 687).*

Oxidarea ionilor Fe^{2+} într-un cîmp ultrasonic, în atmosferă de gaze inerte. S-a stabilit că pentru oxidarea $Fe^{2+} - e = Fe^{3+}$ într-un cîmp ultrasonic nu este necesară prezența oxigenului sau a aerului. Reacția are loc în soluții apoase în prezența gazelor inerte (neon sau argon), care contribuie la formarea radicalilor, a ionilor activați și a moleculelor activate, cărora li se datorește procesul de oxidare. Cele mai bune randamente s-au obținut supunînd la acțiunea ultrasunetelor soluțiile de Fe^{2+} în prezența argonului. Cu neon se obțin randamente mai scăzute. Cantitatea ionilor Fe^{3+} formați este în funcție de durata procesului. Adaosuri mici de glicerină sau acetonă inhibă reacția.

(Przemysl. chem., **42**, *nr. 6, iunie 1963, p. 291—293).*

Utilizarea fosfaților ca schimbători de ioni. Cercetările efectuate au arătat că fosfații de calciu prezintă caracteristici pronunțate ca schimbători de ioni, avînd o capacitate de reținere și de schimb ridicată, în funcție de timpul de contact. Toți fosfații de calciu, indiferent de compoziția lor, prezintă o capacitate de adsorbție ridicată față de astfel de cationi (Pb^{2+}, de exemplu), cu care pot forma fosfați mai greu solubili decît cei de calciu.

(Jurn. neorg. him., **8**, *nr. 7, iulie 1963, p. 1 781—1 784)*

Germaniu cristalizat în sistemul tetragonal. Supunînd germaniul cristalizat în forma obișnuită (cubică), cu densitatea de 5,32 g/cm³, unei presiuni de peste 120 kbar, urmată de detență, se obține germaniul cristalizat în sistemul tetragonal, cu densitatea de 5,91 g/cm³. Sub această formă, germaniul are un aspect metalic cenușiu și prezintă proprietăți de semiconductor. Prin încălzirea materialului are loc din nou o transformare a sistemului de cristalizare, din tetragonal în cubic.

(Angew. Chem. Nachr. Chem. Techn., **11**, *nr. 9, mai 1963, p. 159).*

Despre clasificarea hidrurilor.

Jurn. neorg. him., **8**, *nr. 6, iunie 1963, p. 1 320—1 325.*

Reducerea tetraclorurii de titan cu sodiu metalic.

Metallurghiia i gornoie delo, nr. 3, mai — iunie 1963, p. 98—109.

Substanțe de înaltă puritate

Obținerea monocristalelor de scandiu, ytriu și gadoliniu. Pentru obținerea monocristalelor de scandiu, ytriu și gadoliniu, în prima etapă s-a efectuat purificarea metalelor tehnice prin recristalizare zonală și distilare, obținîndu-se metale cu un grad de puritate de 99,3—99,5%. Metalele astfel purificate s-au recristalizat prin recoacere la temperaturi ridicate (de ordinul a 1 000—1 400°C) în vid. Variind temperatura și durata recristalizării, s-au putut obține monocristale de scandiu, ytriu și gadoliniu cu dimensiuni de la 5×5 pînă la 10×12 mm.

(Țvet. met., **36**, *nr. 5, mai 1963, p. 51—53).*

Observații referitoare la purificarea avansată a tetraclorurii de siliciu și a triclorsilanului prin metoda rectificării.

Izvestiia VUZ, Țvet. met. nr. 2, aprilie 1963, p. 133—138.

Industrie anorganică

Obținerea sulfurii de carbon din pirită și metan. Ținînd seamă de interesul industrial pe care îl prezintă sulfura de carbon, s-a cercetat posibilitatea obținerii acestui produs direct din pirită și metan.

Reacția a fost studiată cu ajutorul unui reactor discontinuu în intervalul de temperatură 600—700°C, cu diferite viteze de energie a gazului.

Formarea sulfurii de carbon se produce conform reacției $CH_4 + 4FeS_2 \rightarrow CS_2 + 2H_2S + 4FeS$, după cum s-a putut dovedi pe baza unor studii termodinamice. Din calculele termodinamice a reieșit imposibilitatea reducerii piritei la fier metalic după reacția: $CH_4 + 2FeS_2 \rightarrow CS_2 + 2H_2S + 2Fe$ în intervalul de temperatură luat în considerare. Se discută acțiunea posibilă a catalizatorilor și se propune o schemă de instalație industrială.

Randamentele obținute în cele mai bune condiții, la temperaturi în jur de 700°C, sînt foarte apropiate de 100%, față de datele stoechiometrice raportate la pirită.

Influență importantă asupra randamentelor au unele impurități care ar putea fi prezente în pirită, în special compușii oxigenați. S-au studiat mecanismul de acțiune a acestor impurități, precum și metodele pentru eliminarea lor.

(Chimica Industria, **45**, *nr. 7, iulie 1963, p. 777—785).*

Sulfura de carbon. Există o mare varietate de reacții pentru producerea sulfurii de carbon, însă numai două dintre acestea au valoare economică: reacția dintre carbon și sulf și trecerea metanului peste sulf, ambele la temperatură ridicată. Prima, cunoscută drept clasică, a început să fie depășită de metoda a doua, mai ales în țările care dispun de gaz metan.

În această lucrare se descriu procedee actuale cu folosirea metanului și a vaporilor de sulf în strat fluidizat, în prezența cocsului de petrol, cu randamente de 90—100% în CS_2.

După procedeul C. M. Thacker se folosesc fracțiuni de petrol (ca lampant etc.), vapori de sulf și metan.

Din opt mari întreprinderi producătoare de sulfură de carbon din S.U.A., cinci folosesc gazul metan printre materiile prime.

Cerințele mondiale sînt în continuă creștere; sulfura de carbon se folosește în prezent ca materie primă pentru fabricarea unor produse de mare consum: 60% pentru vîscoză și reion, 25% pentru celofan, 15% pentru tetraclorură de carbon și 5% pentru diverse și agricultură.

(Ind. Engng. Chem., **50**, *nr. 6, iunie 1963, p. 44).*

Îngrăşăminte

Neutralizarea rapidă a superfosfatului pulbere cu substanţe pulverulente. S-au studiat posibilităţile de folosire a pietrei de var, serpentinei, zgurelor de furnal şi supertomasinei ca agenţi de neutralizare. S-a stabilit că cei mai indicaţi agenţi pentru neutralizarea rapidă a superfosfaţilor sînt: supertomasina (care adăugată în cantitate de 3—4% scade conţinutul de P_2O_5 liber pînă la 1,5%) şi piatra de var, adăugată în proporţie de 2—3%.

(Przemysl. chem., **42**, *nr. 6, iunie 1963, p. 296—298).*

Viteza de descompunere a apatitei în soluţiile nesaturate din sistemul $CaO—P_2O_5—H_2O$. În scopul clarificării mecanismului şi al alegerii condiţiilor optime de obţinere a îngrăşămintelor concentrate cu fosfor, autorii au studiat viteza de descompunere a apatitei cu soluţii de acid fosforic, nesaturate cu fosfat monocalcic, în funcţie de concentraţia şi temperatura acidului. S-a utilizat acid fosforic de 25—50% P_2O_5 şi s-a lucrat în domeniul de temperaturi de 25—80°C.

Experienţele au arătat că creşterea concentraţiei H_3PO_4 pînă la 50% şi a temperaturii pînă la 80°C duce la mărirea gradului de descompunere a apatitei şi a vitezei procesului la un raport lichid: solid = 1,9; gradul de descompunere atinge după 15 min 97,3%.

(J. prikl. himii., **36**, *nr. 6, iunie 1963, p. 1 175—1 180).*

Experienţa utilizării algelor din sol ca îngrăşăminte bacteriene.
Agrobiologhiia, **28**, *nr. 3, mai-iunie 1963, p. 424—429.*

Electrochimie

Procesul iniţial de formare electrolitică a peliculelor nemetalice rezistente la coroziune. Formarea peliculelor electrolitice protectoare împotriva coroziunii trece printr-o fază tranzitorie a formării de germeni, care constituie «fenomenul de declanşare». Faza iniţială a formării peliculei nu reprezintă un proces uniform distribuit pe întreaga suprafaţă a peliculei, ci un proces localizat pe o reţea de puncte de germinare distincte. Studiul fazei iniţiale s-a efectuat cu ajutorul înregistrărilor curent—timp şi potenţial—timp, interpretîndu-se rezultatele din punct de vedere cinetic.

(Werkstoffe u. Korosion, nr. 5, mai 1963, p. 367—377).

Potenţialul redox şi aplicaţiile lui. După o scurtă prezentare a teoriei potenţialului redox (definiţie, relaţia dintre valenţă şi potenţialul redox, dependenţa potenţialului redox de *p*H şi temperatură, influenţa oxigenului asupra potenţialului redox, factorul *r*H), autorul examinează principiul de măsurare şi electrozii utilizaţi pentru determinarea potenţialului redox şi relevă unele aplicaţii importante ale acestuia, cum ar fi: cercetările structurale, cercetările cinetice şi analizele cantitative pe bază de titrări redox.

(Chemiker-Ztg, **87**, *nr. 11, iunie 1963, p. 381—387).*

Folosirea tehnicii de polisare electrochimică pentru germaniu şi siliciu. A fost utilizată polisarea electrochimică pentru obţinerea unor suprafeţe netede pe semiconductoarele de germaniu şi siliciu. Polisarea se bazează pe solubilizarea anodică a feţei semiconductorului, care se găseşte lipită de cea a unui catod rotativ.

Rugozitatea superficială a semiconductoarelor polisate a fost determinată ca fiind ± 25 Å, iar devierea de la netezime era de circa 1 μ/cm. Pentru ambele tipuri de anozi (*n* şi *p*) s-au găsit randamente de curent medii de 103—105%. Densitatea de curent la care s-a lucrat a fost de 0,1 A/cm². La aceste valori, viteza de polisare a suprafeţii era de 2,2 μ/min pentru germaniu şi 1,9 μ/min pentru siliciu.

(J. electrochem. Soc. nr. 5, mai 1963, p. 412—419).

Regenerarea electrolitică a acidului cromic.
Chem. Ing. Techn. **35**, *nr. 5, mai 1963, p. 362—367.*

Introducerea în tehnică a procedeelor electrochimice în vederea obţinerii combinaţiilor organice.
Chem. Ing. Techn., **35**, *nr. 5, mai 1963, p. 340—342.*

Utilizarea membranelor schimbătoare de ioni în electrochimia tehnologică.
Chem. Listy, **57**, *nr. 6, iunie 1963, p. 586—607.*

Mecanismul oxidării electrochimice a metanolului.
Chem. Ing. Techn., **35**, *nr.5, mai 1963, p. 362—367.*

Metale neferoase şi rare

Intensificarea aplicării procedeului fiuming la zgure utilizînd aer îmbogăţit cu oxigen. S-a supus procedeului fiuming la scară industrială o serie de zgure cu conţinuturi variabile de metale neferoase, folosind aer îmbogăţit cu oxigen. S-a constatat că ridicarea conţinutului de oxigen pînă la 25% permite creşterea productivităţii cuptorului cu 40—45%, reducîndu-se totodată consumul de combustibil cu 20—25%. În concluzie se poate afirma că îmbogăţirea aerului cu oxigen în cadrul prelucrării zgurelor prin procedeul fiuming este raţională, deoarece productivitatea cuptorului creşte cu mult mai repede decît gradul de îmbogăţire a aerului cu oxigen.

(Ţvet. met., **36**, *nr. 5, mai 1963, p. 34—41).*

Dezvoltarea producerii electrotermice a zincului la „Duisburger Kupferhiitte". Se prezintă rezultatele obţinute la „Duisburger Kupferhütte" în ceea ce priveşte valorificarea zincului utilizînd diferite tipuri de cuptoare moderne.

Pe baza unor cercetări la scară-pilot, s-a trecut la construirea unei instalaţii experimentale industriale cu o capacitate de 30 t Zn/24 h. Principala parte a instalaţiei o constituie cuptorul electrotermic pentru producerea zincului metalic, prevăzut cu trei perechi de electrozi, în care are loc reducerea conform reacţiei $ZnO + C \rightarrow CO + Zn + 77{,}2$ cal (la 1 027°C). Cuptorul furnizează un produs 99,96% Zn.

(J. four électrique et des industries électrochimiques, nr. 5, mai 1963, p. 123—129).

Utilizarea oxigenului în prelucrarea turtelor de zinc prin procedeul Wälz. S-a experimentat la scară industrială folosirea aerului îmbogăţit cu oxigen în cadrul procedeului Wälz. Concentraţia oxigenului în gazele ce treceau prin cuptor era de 24—25,7%. În aceste condiţii, temperatura materialului din cuptor creştea cu 100—150°C, ceea ce a înlăturat necesitatea folosirii injectoarelor cu păcură. Solubilitatea oxizilor Wälz a crescut de la 89,3 la 94,2% pentru zinc şi de la 67,6 la 82,1% pentru cadmiu; concomitent a scăzut conţinutul de Zn şi Cd din clincher.

(Ţvet. met., **36**, *nr. 6, iunie 1963, p. 34—39).*

Determinarea gradului de reducere a minereurilor, a materialelor aglomerate şi a peletelor în decursul încercărilor în două etape.
Stahl u. Eisen, nr. 10, mai 1963, p 578—585.

Utilizarea schimbătorilor de ioni pentru extragerea unor metale neferoase din soluţii diluate.
Izvestiia VUZ Ţvet. met., nr. 2, aprilie 1963, p. 74—79.

Starea actuală a metalurgiei metalelor neferoase grele.
Ţvet. met., **36**, *nr. 6, iunie 1963, p. 43—50.*

Chimie organică

O nouă sinteză a 2,4-dianilino-5,6-benzochinazolinei. 2,4-dianilino-5,6-benzochinazolina a fost obţinută prin condensarea 1-fenilamidino-2-aminonaftalinei cu fenilizocianat.

2-acetilamino-1-bromnaftalina încălzită cu Cu_2CN_2 în mediu de piridină dă 1-cian-2-acetilaminonaftalină (p.t. = 167°C), care, prin încălzire cu o soluţie 40% HBr în etanol, trece în iminoeter; acesta, prin încălzire cu anilina, dă 1-fenilamidină-2-aminonaftalină (p.t. = 135°C).

2,4-dianilino-5,6-benzochinazolina încălzită sub presiune într-o soluţie de KOH în etanol la 110°C trece în 4-anilino-2-hidroxi-5,6-benzochinazolină (p.t. = 271°C). Acest compus

s-a obținut, de asemenea, prin încălzirea 1-fenilamidino-2-aminonaftalinei cu fosgen în dioxan.

4-anilino-2-hidroxi-5,6-benzochinazolina încălzită cu PCl_5 în $POCl_3$ dă 4-anilino-2-cloro-5,6-benzochinazolina (p.t. = 205°C). Aceasta, prin încălzire cu o soluție de NH_3 în etanol, dă 2-amino-4-anilino-5,6-benzochinazolina (p.t. = 286°C).

(Roczniki chemii. Annales Societatis Chimicae Polonorum, **37**, *mai 1963, p. 547—552).*

Noutăți relative la chimia compușilor metalo-silicici de forma $M(SiR_3)_n$. Datele actuale asupra compușilor metalo-silicici sînt destul de restrînse, limitîndu-se la studiul silanilor metalelor alcaline. Cu toate acestea, se apreciază că compușii siliciului cu formula $M(SiR_3)_n$ (în care M = metal, R = H sau un radical organic, n = valența metalului) constituie în prezent unul dintre cele mai interesante domenii ale chimiei.

Se dau metodele de obținere și se indică caracteristicile unei serii de astfel de compuși, printre care se numără compușii de tipul $MSiPh_3$ (Ph = radical fenil) — $LiSiPh_3$, $NaSiPh_3$, $KSiPh_3$, de tipul $M(SiPh_3)_2$, printre care se numără $Zn(SiPh_3)_2$ și $Hg(SiMe_3)_2$ (Me = radical metil), de tipul $M(SiMe_3)_3$, printre care se numără $Al(SiMe_3)_3$; de asemenea, cu unele metale din grupa a IV-a (Sn) siliciul dă compuși de tip stanil-silani, de forma $R_3Sn—SiMe_3$.

(Angew. Chem., **75**, *nr. 12, 21 iunie 1963, p. 516—524).*

Complecși de trimetilamină cu hidrură de alchilaluminiu. Complecșii de trimetilamină cu hidrură de alchilaluminiu au fost obținuți prin diferite metode: *a)* reducerea cu hidrură de litiu a unui complex de trimetilamină cu halogenură de alchilaluminiu; *b)* alchilarea cu alchilmercur a hidrurii de aluminiu-trimetilamină; *c)* reacția dintre trialchil-aluminiu-trimetilamină cu hidrură de aluminiu-trimetilamină; *d)* reacția dintre clorura de dialchilaluminiu cu hidrură de litiu și aluminiu și trimetilamină.

Se arată unele proprietăți ale acestor compuși, inclusiv spectrele în infraroșu și de rezonanță magnetică protonică. Determinările pe cale crioscopică ale masei moleculare arată că în ciclohexan compușii sînt asociați. Sînt discutate structurile lor posibile.

(Canad. J. Chem., **41**, *nr. 5, mai 1963, p. 1 051—1 058).*

Aplicarea termodifuziunii pe hîrtie în domeniul dizolvanților și plastifianților. Se arată aplicarea difuziunii termice pe hîrtie la substanțe organice volatile și diferit substituite. Se indică raporturile calitative dintre natura scheletului de carbon, masa moleculară, precum și natura substituenților, pe de o parte, și constantele de difuziune termică, care sînt caracteristice pentru diferitele grupe de combinații, pe de altă parte.

(Fette, Seifen, Anstrichmittel, **65**, *nr. 6, iunie 1963, p. 506—512).*

Observații asupra alchilboranilor. Pe baza lucrărilor noi au fost revăzute unele sinteze și reacții de schimb ale diboranului și derivaților lui alchilici, precum și ale hidrurilor de bor superioare. În urmărirea unei idei reieșite din cunoașterea schimburilor între deuteriu și ^{10}B, care se produc pentru hidrurile superioare de bor reactive și nestabile, B_4H_{10} și B_5H_{11}, s-au preparat mono- și dimetil-dihidropentaboran și metiltetraboran prin reacție directă între hidruri superioare similare și 1,2-dimetildiboran și monometildiboran.

Identificarea și reacțiile pentru fiecare produs au fost efectuate prin cromatografie de gaze, densitate de gaze și spectrometrie de masă în infraroșu și de rezonanță magnetică nucleară. Spectrul de rezonanță magnetică nucleară ^1H al dihidropentaboranului a fost interpretat și folosit pentru a se stabili că monometildihidropentaboranul este probabil un derivat de B_{III}, care manifestă stereoizomerie.

(Canad. J. Chem., **41**, *nr. 5, mai 1963, p. 1 344—1 358).*

Determinarea valorilor critice ale unor hidrocarburi parafinice ramificate. Metodele «aditive» anterioare pentru evaluarea valorilor critice ale unor combinații organice au fost perfecționate în mod special pentru hidrocarburi parafinice prin adăugarea unui alt parametru de structură, astfel încît, în prezent, se pot reproduce prin calcul, cu o exactitate satisfăcătoare, valorile pentru temperatura critică, presiunea critică și volumul critic, care pînă acuma au fost măsurate pentru această grupă de substanțe. Pe această bază se poate calcula și tabela valorilor critice, pînă în prezent necunoscute, ale tuturor izomerilor nonanului și decanului.

(Chem. Ing. Tech., **35**, *nr. 6, iunie 1963, p. 433—451).*

Sinteza sulfinaților de sodiu aromatici și alifatici. Sinteza sulfinaților de sodiu aromatici și alifatici poate fi realizată prin adiția unui tiol la acrilonitril, urmată de oxidarea sulfurii formate la sulfonă, cu apă oxigenată în mediu de acid acetic. Rezultă un β-sulfonitril, care, prin tratare cu cantitatea echivalentă de sare de sodiu a unui tiol, trece în sulfinatul de sodiu respectiv, cu un randament de 70—75%:

$$RSO_2CH_2CH_2CN + R'SNa \rightarrow RSO_2Na + R'SCH_2CH_2CN.$$

Acizii sulfinici se pot obține și din combinații de tipul $RSO_2CH = CHCO_2C_2H_5$, cu un randament de 85—90%.

(Angew. Chem. Nachr. Chem. Techn., **11**, *nr. 9, mai 1963, p. 157).*

Reacția dintre butena-2 și clorura de benzoil. Pentru sinteza cetonelor β-substituite se recurge, de obicei, la reacția de condensare dintre clorurile acide și hidrocarburile nesaturate.

Aceste reacții decurg la temperaturi joase, obținîndu-se, pe lîngă cetona substituită cu clor, și o cantitate oarecare de cetone nesaturate.

Efectuînd pe baza acestei metode reacția dintre butena-2 și clorura de benzoil în prezența unei serii de catalizatori, autorii au obținut 2-benzoil-3-clorbutanul și 2-benzoilbutena-2.

Dintre catalizatorii folosiți — $ZnCl_2$, $AlCl_3$, H_3PO_4, $TiCl_4$ etc. — rezultate optime (randamente de 61% în produsul principal) s-au obținut în prezența clorurii de zinc.

(J. obș. him., **33**, *nr. 6, iunie 1963, p. 2 041—2 042).*

Sinteza unor α,α-diariletilene și stilbeni auxocromi. Autorii descriu condensarea anisolului, fenetolului, tioanisolului, veratrolului, eterului *p*-crezolmetilic, 2,5-dimetoxitoluenului, eterului pirogaloltrimetilic și α-naftoletilic cu clor-, respectiv brom-acetat la β-halogenetanii α,α-diarilați corespunzători, din care se obțin, prin scindare de acid halogenhidric în mediu de KOH alcoolic, α,α-diariletilenele analoge, cu randamente satisfăcătoare. α,α-diaril-β-halogenetanii auxocromi, încălziți în dizolvanți cu puncte de fierbere ridicate în absența alcaliilor, scindează acid halogenhidric cu transpoziția în stilbeni. Randamentul acestor reacții este practic cantitativ.

(Helv. chim. acta, **46**, *nr. 4, iunie 1963, p. 1 286—1 294).*

Sinteza dien cu fenilvinilcetona. Studiind proprietățile dienofile ale vinilcetonelor, autorii expun în această lucrare sinteza dien a fenilvinilcetonei cu ciclopentadiena, ciclohexadiena-1,3, izoprenul, 1,1-diciclopentenilul și 1,1′-diciclohexenilul.

Dacă sinteza cu ciclopentadiena decurge la temperatura camerei, cea cu ciclohexadiena-1,3 și izoprenul necesită o temperatură de 100°C.

În ceea ce privește sinteza dintre fenilvinilcetona și 1,1′-diciclopentenilul și 1,1′-diciclohexenilul, aceasta se poate realiza numai la 140—150°C.

(J. obș. him., **33**, *nr. 6, iunie 1963, p. 2 045—2 048).*

Stabilizatori organo-stanici pentru policlorura de vinil. Se prezintă procedeele cele mai importante de sinteză a stabilizatorilor organo-stanici, precum și caracteristicile materiilor prime. Se compară proprietățile tipurilor reprezentative de stabilizatori din această clasă cu legătură Sn—O și Sn—S, cu menționarea specială a unor stabilizatori organo-stanici (săruri organo-stanice ale acizilor grași și mercaptide organo-stanice), care prezintă un sinergism al legăturilor Sn—O și Sn—S.

(Kunststtoff-Rdsch., **10**, *nr. 6, iunie 1963, p. 277—284).*

Sinteze experimentale în seria pirazolonei. II. Un produs de condensare a 1-fenil-2,3-dimetil-pirazolon-4-aldehidei şi derivaţii lui diacetilici.
Arzneimittel Forschung, **13**, *nr. 5, mai, 1963, p. 421–423.*

Vibraţiile caracteristice ale grupei sulfonilice.
Collect. czechoslov. chem. Commun., **28**, *nr. 4, aprilie 1963, p. 935–941.*

Obţinerea tetracloretenei din tetraclorura de carbon.
Przemysl. chem., **42**, *nr. 6, iunie 1963, p. 306–309.*

Sărurile metalice ale unor derivaţi ai diacetilului.
Collect. czechoslov. chem. Commun., **28**, *nr. 5, mai 1963, p. 1 134–1 142.*

Utilizarea *p*-cimenului pentru sinteza compuşilor parfumaţi.
Przemysl. chem., **42**, *nr. 6, iunie 1963, p. 298–302.*

Noi reacţii şi noi complecşi ai izocianaţilor cu aminele terţiare şi complecşii acestora cu aminele primare. II. Reacţii şi compuşi ai izocianaţilor cu amine terţiare.
Roczniki chemii. Annales Societatis Chimicae Polonorum, **37**, *nr. 5, mai 1963, p. 553–559.*

Mecanismul şi cinetica oximetilării fosfinelor.
J. obş. him., **33**, *nr. 6, iunie 1963, p. 1 919–1 923.*

Studiul structurii moleculare a cianureei.
J. obş. him., **33**, *nr. 6, iunie 1963, p. 1 883–1 885.*

Industrie organică

Hidrogenarea catalitică a dextrozei la sorbitol. Se descrie procedeul industrial de obţinere a sorbitolului prin hidrogenarea catalitică a dextrozei.

Se prezintă pe scurt fazele principale ale tehnologiei, unele detalii ale proceselor de finisare — purificare a produsului finit, consideraţii asupra aparaturii tehnologice şi de control, precum şi aplicaţiile cele mai importante ale sorbitolului în industria alimentară, cosmetică, industria medicamentelor, a hîrtiei, a adezivilor, industria poligrafică, la prepararea emulgatorilor, a răşinilor sintetice etc.
(Ind. Chem., **39**, *nr. 5 mai 1963, p. 233–237).*

Transportul pneumatic al produselor petrochimice.
Chem. Engng. Progr., **59**, *5, mai 1963, p. 59–63.*

Chimie macromoleculară

Influenţa radiaţiei ultraviolete asupra procesului de izomerizare a ciclohexanului în metilciclopentan. Pentru prima oară s-a studiat în mod detaliat influenţa radiaţiilor ultraviolete asupra procesului de izomerizare a ciclohexanului în metilciclopentan.

Se arată că în cazul cînd reacţia de izomerizare are loc în faza lichidă ($t = 80°C$), numai în prezenţa clorurii de aluminiu, folosite drept catalizator, viteza de apariţie a echilibrului este aproape de cinci ori mai mică decît în cazul acţiunii simultane a catalizatorului şi radiaţiei ultraviolete.

Izomerizarea ciclohexanului numai sub acţiunea radiaţiilor ultraviolete decurge cu o viteză mică, constatîndu-se că temperatura nu influenţează asupra vitezei de izomerizare.

S-a studiat apoi izomerizarea ciclohexanului pe clorură de aluminiu în faza de vapori. În acest caz s-au stabilit următoarele condiţii optime: temperatura 150°C, viteza volumetrică de alimentare a materiei prime 0,05 h^{-1}, proporţia de clorură de aluminiu în catalizator 5%, la acţionarea simultană a radiaţiilor ultraviolete.

Izomerizatul era compus din 60% metilciclopentan şi 40% ciclohexan, care nu a intrat în reacţie.
(Vestn. VUZ neft i gaz, nr. 5, mai 1963, p. 57–62).

Clorurarea şi sulfoclorurarea poliolefinelor. Prin reacţia de clorurare şi sulfoclorurare a poliolefinelor se pot modifica proprietăţile polimerilor iniţiali, iar în multe cazuri se obţin chiar polimeri absolut noi.

Analizînd principiile de bază ale acestor reacţii, autorii expun în această lucrare procesele de clorurare şi sulfoclorurare a polietilenei şi polipropenei, precum şi proprietăţile şi structura polimerilor astfel obţinuţi.

Trebuie subliniat că proprietăţile poliolefinelor clorurate şi sulfoclorurate depind, în primul rînd, de structura polimerului iniţial, de cantitatea de clor şi sulf introdusă şi de condiţiile de clorurare, respectiv de sulfoclorurare.
(Plast. massi, nr. 6, iunie 1963, p. 3–8).

Obţinerea unor copolimeri grefaţi. În această lucrare se descriu procedeul de grefare a stirenului pe polietilentereftalat şi proprietăţile copolimerului obţinut.

Deoarece poliesterul iniţial este activat în prealabil cu ozon, autorii studiază influenţa acestuia asupra proprietăţilor polimerului. Astfel, se constată că prin ozonizarea polietilentereftalatului are loc o distrugere oxidativă, iar randamentul polimerului grefat depinde de durata ozonizării şi a reacţiei de copolimerizare.

Se redau, de asemenea, date comparative asupra activării polietilentereftalatului cu aer cald.
(Plast. massi, nr. 6, iunie 1963, p. 9–11).

Polimerizarea clorurii de vinil în prezenţa catalizatorilor de tip Ziegler. Catalizatori de tip Ziegler, obţinuţi prin amestecarea triclorurii de titan sau triclorurii de crom cu derivaţii alcoxi ai halogenurilor de alchilaluminiu, au fost folosiţi în cadrul acestei lucrări pentru polimerizarea clorurii de vinil, obţinîndu-se polimeri cu structură nestereospecifică.

Adiţia unui agent donor de electroni — mai ales trietilamină — măreşte considerabil randamentul în polimer solid.

Pe baza experienţelor efectuate s-a putut trage concluzia că sistemul catalitic pentru această polimerizare trebuie să conţină, pe de o parte, o combinaţie organică a aluminiului nelegată de amină, iar, pe de altă parte, o combinaţie complexă formată din $TiCl_3$ şi agentul donor de electroni, care să schimbe structura electronică a centrilor activi.
(Visokomol. soed., **5**, *nr. 7, iulie 1963, p. 1 030–1 034).*

Contribuţii la teoria inhibării proceselor de oxidare. Autorii analizează din punct de vedere teoretic influenţa unor reacţii secundare, care au loc în cazul inhibării proceselor de oxidare, asupra relaţiei dintre perioada de inducţie şi concentraţia iniţială a inhibitorului.

Pe baza calculelor s-a putut trage concluzia că efectul sinergetic în cazul a doi inhibitori se datoreşte eliminării acţiunii de iniţiere a radicalilor, formaţi prin oxidarea unuia dintre inhibitori.

Verificarea experimentală a mecanismului propus a fost realizată pe baza procesului de oxidare a polipropenei atactice în prezenţă de polifenilenă.
(Visokomol. soed. **5**, *nr. 7, iulie 1963, p. 1 016–1 024).*

Obţinerea bloc-copolimerilor polistirenului şi metacrilatului de metil. S-a studiat acţiunea de iniţiator a polistirenului, care conţine grupe peroxidice, asupra stirenului şi metacrilatului de metil. S-a constatat că viteza de iniţiere este invers proporţională cu masa moleculară a polimerului studiat.

S-au obţinut bloc-copolimerii polistirenului cu metacrilatul de metil. Se prezintă date asupra randamentelor şi caracteristicilor copolimerilor.
(Izv. AN SSSR., otd. him n., nr. 6, iunie 1963, p. 1106–1 109).

Polimeri sintetici optic activi. După o scurtă expunere a consideraţiilor teoretice asupra apariţiei caracterului optic activ la polimeri, autorul prezintă pe larg metodele existente de sinteză a polimerilor cu activitate optică. Se arată că prin aceste metode s-au obţinut un mare număr de polimeri cu atomi asimetrici în grupele laterale pe bază de derivaţi ai stirenului, acrilaţi, aldehide, hidrocarburi, precum şi polimeri cu atomi asimetrici în catena principală, cum ar fi poli-1-propilenoxidul, poliesterii, poliamidele, polipeptidele din α-aminoacizi optic activi etc.

În încheiere, se prezintă unele dintre aplicaţiile polimerilor optic activi în chimia macromoleculară şi în unele domenii ale tehnicii (construcţia aparatelor optice).
(Vestn. AN SSSR., **33**, *nr. 6, iunie 1963, p. 56–60).*

Studiul mecanismului de polimerizare a lactamei acidului ε-aminocaprilic în prezența sodiului și a bioxidului de carbon drept activatori. S-a cercetat influența diferiților parametri ai procesului de polimerizare anionică a acidului ε-capril'actamic în dizolvanți, în prezență de sodiu și bioxid de carbon, folosiți drept activatori. S-au stabilit următoarele condiții de lucru optime: temperatura = 115—125°C proporția g-atomi Na/mol caprolactamă = 0,2—0,33; viteza de alimentare cu CO_2 = 40 ml/min; dizolvant xilen sau petrol (fracțiunea 130—150°C); concentrația monomerului = 12—18%, durata reacției = 25—35 min.

Bull. de l'Acad. Polon. Sci., série des sciences chimiques, **11**, *nr. 5, mai 1963, p. 241—246).*

Polimerizarea butadienei cu titan-amide și derivați de aluminiu.

Chimica Industria, **45**, *nr. 6, iunie 1963, p. 528—532.*

Cu privire la stabilizarea poliacetaldehidei.

Vestnik LGU, **18**, *nr. 2, aprilie-iunie 1963, p. 143—147.*

Prepararea 3,4-poliizoprenului și spectrul său în infraroșu.

Collect. czechoslov. chem. Commun., **28**, *nr. 6, iunie 1963, p. 1 535—1 540.*

Polimerizarea caprolactamei în dizolvanți.

Bull. de l'Acad. Polon. Sci., série des sciences chimiques, **11**, *nr. 4, aprilie 1963, p. 205—210.*

Polietilenglicolii și derivații lor.

Visokomol. soed., **5**, *nr. 7, iulie 1963, p. 1 106—1 111.*

Contribuții la metoda de apreciere a îmbătrînirii materialelor plastice sub acțiunea căldurii.

Plast. massî, nr. 6, iunie 1963, p. 61—62.

Criteriul spectroscopic al izotacticității polipropilenei.

Visokomol. soed., **5**, *nr. 7, iulie 1963, p. 1 117.*

Turnarea policarbonaților sub presiune.

Plast. massî, nr. 6, iunie 1963, p. 26—29.

Medicamente

Săruri de sulfoniu cu acțiune citostatică. Pornind de la ideea să urmărească dacă activitatea citostatică și toxicitatea sărurilor de tri-(2-cloretil)-sulfoniu experimentate anterior se modifică în cazul cînd substituenții 2-cloretil caracteristici sînt înlocuiți prin unul sau două resturi alchil de structură simplă și inactive din punct de vedere fiziologic, autorii au sintetizat o serie de săruri de di-(2-halogenoetil)-alchilsulfoniu și de mono-(2-halogenoetil)-dialchilsulfoniu din reacția dintre compușii de 2-hidroxietilsulfoniu corespunzători și clorură de tionil. Sărurile cu doi (2-halogenoetil) liganzi și un rest alilic, benzilic sau *p*-xililenic sînt instabile, descompunîndu-se chiar în cursul sintezei. În cazul cînd se clorurează bromuri de 2-hidroxieti sulfoniu cu clorură de tionil se produce o înlocuire a grupei hidroxil atît cu clor cît și cu brom, astfel încît pot rezulta săruri de 2-cloretil-2-brometil-sulfoniu.

Experiențele efectuate cu aceste combinații pe tumori la animale au dovedit că sărurile de di-(2-halogenoetil)-alchilsulfoniu au o bună acțiune citostatică. Datorită acțiunii superioare în cazul carcinomului Ehrlich și posibilităților de variație a liganzilor alchilici, ele sînt superioare sărurilor de tri-(2-cloretil)-sulfoniu. Sărurile de mono-(2-halogenoetil)-sulfoniu nu prezintă acțiune citostatică.

(Arzneimittel Forsch., **13**, *nr. 5, mai, 1963, p. 366—370).*

O nouă sinteză a acidului homoizovanilinic. Acizii fenilacetici substituiți constituie intermediari valoroși în sintezele diferitelor combinații naturale și ale medicamentelor de tipul feniletilaminei, respectiv izochinolinei; de aceea, literatura de specialitate descrie o serie de metode pentru obținerea acestor acizi, în speță a acidului homoizovanilinic.

Metoda propusă de autori pornește de la izovanilină, se realizează în două trepte și furnizează acidul homoizovanilinic cu un randament de peste 80%. Prin metodele uzuale din chimia izochinolinei se obțin ușor compușii din seria 6-metoxi-izochinolinei.

(Chem. Berichte, **96**, *nr. 6, iunie 1963, p. 1 520—1 528).*

Influența umectanților asupra producției penicilinei V.

Chemike Zvesti, **17**, *nr. 3, mai-iunie, 1963, p. 170—176.*

Structura nitrobromstricninei.

Chem. Berichte, **96**, *nr. 6, ianie 1963, p. 1 741—1 746.*

Coloranți

Coloranți de cadă pe bază de derivați ai imidei acidului 1,8-naftoilen 1′,2′,-benzimidazol-4,5-dicarboxilic. S-a cercetat influența măririi numărului de nuclee benzenice în partea centrală a moleculei colorantului, precum și a diferiților substituenți introduși în nucleele benzenice ale grupei difenilice asupra proprietăților coloristice ale acestuia.

Experiențele efectuate au arătat că deosebirile structurale ale coloranților sintetizați influențează în mică măsură culoarea și rezistența vopsirii. Coloranții sintetizați posedă stabilitate bună la lumină și la tratamente umede.

(J. prikl. himii, **36**, *nr. 6, iunie 1963, p. 1 330—1 335).*

Structura moleculelor coloranților substantivi și aderența acestor coloranți pe celuloză.

Angew. Chem., **75**, *nr. 9, 7 mai 1963, p. 407—416.*

Aceperinonele — coloranți pentru capron în masă.

J. prikl. himii., **36**, *nr. 6, iunie 1963, p. 1 370—1 372.*

Rășini sintetice

Fabricarea unor rășini alchidice tixotrope cu rășini poliamidice noi. Se descriu noi rășini poliamidice care se caracterizează prin faptul că nu conțin nici un polimer înalt drept component și, ca atare, în reacția cu rășini alchidice formează cu mai multă ușurință produse care dau soluții limpezi în white-spirit. Aceasta duce la o importantă simplificare și o mai mare siguranță a tehnicii procesului. Se expun și se discută cîteva proprietăți tipice ale acestor materiale.

(Fette, Seifen, Anstrichmittel, **65**, *nr. 6, iunie 1963, p. 493—496).*

Stabilitatea termică a rășinilor fenolice. S-au studiat stabilitatea și degradarea termică a rășinilor fenolice, în special a celor preparate prin condensarea alchilfenolilor cu formaldehidă sau alte aldehide. Din rezultatele obținute se pot trage următoarele concluzii generale:

1) Substituirea nucleului fenolic reduce stabilitatea termică a rășinii.

2) Pînă la o anumită lungime a catenei substituentului, cu cît este mai lung lanțul substituent cu atît este mai mică stabilitatea.

3) Prin condensarea fenolilor cu benzaldehidă și furfurol rezultă rășini cu stabilitate termică inferioară celor obținute cu formaldehidă.

Aceste indicații au un caracter general, deoarece stabilitatea termică a rășinilor fenolice este influențată și de alți parametri, ca: tipul rășinii, temperatura și durata încălzirii, armarea rășinii etc., factori de care trebuie să se țină seamă.

(Brit. Plastics, **36**, *nr. 4, aprilie 1963, p. 188—193).*

Rășini poliamidice din acizi grași dimeri și folosirea lor pentru rășini alchidice tixotrope.

Fette, Seifen, Anstrichmittel, **65**, *nr. 6, iunie 1963, p. 500—506.*

Materiale plastice și fibre sintetice

Țevi din materiale plastice pentru industria petrolieră. Țevile din materiale plastice (în special PCV, rășini pe bază de acrilbutadienstiren, polietilenă, poliesteri întăriți cu fibre de sticlă și epoxidice, polipropenă, acetobutirat ș.a.) se folosesc în industria petrolieră, în primul rînd, pentru țiței, gaze naturale și apă sărată. Avantajele pe care le prezintă (rezistență la coroziune, suprafață netedă, greutate scăzută, instalare simplă, cost redus) se pot considera că preponderează asupra dezavantajelor (rezistență mecanică scăzută, în special la temperaturi ridicate, sensibilitate la șocuri, dilatație termică ridicată). Utilizarea țevilor din materiale plastice în industria petrolieră crește continuu. Un subcapitol al articolului cuprinde indicații de ordin practic privind instalarea țevilor din materiale plastice.

(Werkstoffe u. Korrosion, **3**, *nr. 6, iunie 1963, p. 449—452).*

Granularea la cald a termoplastelor. Se descrie o instalație de granulare la cald a termoplastelor, formată dintr-un aparat de extrudere, scufundat

într-o cutie cu apă şi prevăzut cu cuţite de tăiere, care taie materialul imediat după ieşirea din placa filierei.

Uscarea granulelor are loc foarte rapid, întîi la aer, apoi într-un ciclon cu aer preîncălzit, de unde se trimit direct la depozitare sau ambalare.

Granularea la cald în apă prezintă două avantaje importante: *a*) se obţine un granulat de calitate superioară şi *b*) maşinile de extrudere operează rentabil, deoarece funcţionează cu capacitatea lor integrală.

(Ind. plast. modernes, **15**, *nr. 5, iunie 1963, p. 38—40).*

Materialele plastice ca materiale de construcţie. Se prezintă pe larg utilizările celor două grupe mari de materiale plastice — materialele termoplastice şi termoreactive — în construcţia aparaturii pentru industria chimică.

Din prima categorie se examinează viniplastul, polietilenele (de presiune joasă şi înaltă), poliformaldehida, pentaplastul (poliester obţinut prin clorurarea pentaeritritei), polifenul şi fluoroplastele şi poliamidele. Din grupa materialelor termoreactive se prezintă textolitul, materialele plastice armate cu fibre de sticlă, materialele stratificate pe bază de răşini epoxidice etc.

În încheiere se prezintă o listă de utilaje şi piese de maşini propuse spre fabricare din materialele plastice examinate.

(Jurn. VHO im. D. I. Mendeleeva, **8**, *nr. 3, mai-iunie 1963, p. 245—260).*

Dispozitiv de control al grosimii pereţilor ţevilor din material plastic.

Ind. plast. modernes, **15**, *nr. 5, iunie 1963, p. 41—42.*

Noi utilizări ale materialelor plastice şi ale cauciucului.

Gummi, Asbest, Kunststoffe, **16**, *nr. 6, iunie 1963, p. 557—564.*

Elastomeri

Butil-cauciucul — un material electroizolant de perspectivă. După o scurtă prezentare a dezvoltării producţiei de butil-cauciuc şi a caracteristicilor sale fizice, chimice şi mecanice principale, autorul descrie utilizarea acestui elastomer în industria cablurilor electrice de tensiune joasă şi medie, unde a dat rezultate excelente.

Butil-cauciucul se utilizează cu succes şi în alte domenii ale tehnicii: anvelope auto, garnituri pentru parbrizuri, ţevi pentru abur şi apă caldă, benzi transportoare pentru produse fierbinţi, căptuşeli antiacide etc.

(Ind. plast. modernes. **15**, *nr. 5, iunie 1963, p. 2—7).*

Rolul sulfului la vulcanizarea cauciucurilor policloroprenice.

Visokomol. soed.. **5**, *nr. 6, iunie 1963, p. 910—913.*

Substanţe fitofarmaceutice

Un mod de abordare a cercetării noilor substanţe fitofarmaceutice. La studiul preparatelor fitofarmaceutice de mare eficacitate trebuie să se ţină seamă de faptul că toxicitatea lor maximă faţă de obiectul biologic nu este totdeauna un criteriu limitativ al utilizării lor. Într-o serie de cazuri devine determinantă corespondenţa lor fizico-chimică cu obiectul biologic, care creează condiţiile externe pentru pătrunderea pesticidului în organismul viu.

Pe această bază se prezintă un nou insecticid de mare eficacitate — hexaclorbutadiena —, a cărui toxicitate nu depăşeşte valorile cunoscute pentru alte hidrocarburi clorurate.

(J. prikl. himii, **36**, *nr. 4, aprilie. 1963, p. 824—830).*

Sinteza unor amide şi imide ale acidului naftalic. Din datele din literatură rezultă că anhidrida naftalică are o activitate fungicidă însemnată faţă de unele ciuperci din specia *Candida*. În vederea studierii efectului fungicid al derivaţilor acidului naftalic, autorul a sintetizat şi verificat activitatea fungicidă a uneiseri de derivaţi ai anhidridei naftalice, naftalimidei şi mononaftalamidei.

Se prezintă condiţiile de lucru, randamentele şi caracteristicile fizico-chimice principale ale compuşilor obţinuţi. Cercetările au arătat că acţiunea fungicidă a derivaţilor anhidridei naftalice creşte de 10—100 ori prin introducerea halogenilor, a substituenţilor oxigenaţi şi a altor grupări în molecula acestor substanţe.

(Ukr. him. jurn., **29**, *nr. 5, mai 1963, p. 521—523).*

Fabricarea unui nou ierbicid. A fost produs un nou ierbicid cu numele comercial de Herban. Acest compus este pe bază de diciclopentadienă şi face parte din seria ureelor sau tioureelor substituite cu norbornil. După compoziţia lui chimică este 3-[5-(3*a*, 4, 5, 6, 7, 7*a*-hexahidro-4,7-metanoindanil)]-1, dimetiloluree.

Produsul se caracterizează printr-o stabilitate adecvată. Nu este nici prea volatil, nici prea durabil. Materia primă, diciclopentadiena, este un produs petrochimic, iar prepararea ierbicidului nu este complicată. În privinţa toxicităţii s-a stabilit că cantitatea la care 50% din animalele de experienţă mor este de 4 600 mg/kilocorp în cazul şoarecilor albi şi de 3 700 mg în cazul cîinilor.

(Chem. Engng. News, **41**, *nr. 15, aprilie 1963, p. 105).*

Volatilizarea rapidă a DDT din apă. Dintr-o suspensie de DDT în apă (10—100 p.p.m.), lăsată 24 ore la temperatura camerei, mai mult de jumătate din cantitatea de DDT dispare prin volatilizare. Aceasta se explică prin faptul că suspensiile de DDT în apă sînt eterogene, şi DDT are o afinitate specială pentru suprafaţa apei. Acumulîndu-se la suprafaţă, DDT se poate volatiliza mult mai rapid decît s-ar putea volatiliza din totalitatea lichidului. Codistilarea DDT cu apa este un factor important în folosirea practică a insecticidului.

(Chem. Engng. News, **41**, *nr. 20, 20 mai 1963, p. 52).*

Noi ierbicide. Datorită importanţei mari pe care o prezintă problema ierbicidelor, cercetările în acest domeniu se dezvoltă în continuare. De curînd au fost sintetizată o serie de noi ierbicide, a căror eficacitate continuă să fie studiată. Dintre acestea se menţionează: acidul 2-metoxi-3,6-diclorfenilacetic; *N*-(3,4-diclorfenil)-2,2-dimetilvaleramida; 2,3,6-triclorbenzil-hidroxipropanolul; *N*,*N*-dimetil-2,2-difenilacetamida; 1-fenil-4-amino-5-clor-piridazon-(6); 2,6-dinitro-*N*,*N*-di-*n*-propil-2, 2, 2-trifluor-*p*-toluidina; 2,4-bis-(izopropilamino)-6-metil-mercapto-*S*-triazina.

(Angew. Chem. Nachr. Chem. Techn. **11**, *nr. 9, mai 1963, p. 158).*

Polisulfura de amoniu în combaterea rîiei negre a cartofului. S-a studiat, în condiţii de laborator şi seră, utilizarea polisulfurii de amoniu (un nou tip de îngrăşământ lichid, conţinînd 120 g NH_3 şi 100 g sulf la 1 l de apă) la combaterea virusului rîiei negre a cartofului. S-au utilizat preparatul pur şi soluţii apoase 50% în doze de 500, 1 000 şi 2 000 l/ha.

Experienţele au arătat că după 180 de zile plantele nu se mai îmbolnăvesc. Preparatul acţionează eficace asupra sporangiilor rîiei negre.

Se fac recomandări pentru experimentarea în cîmp.

(Zaşc. rast. ot vred. i boleznei. **8**, *nr. 6, iunie 1963, p. 31).*

Paraquat — un nou ierbicid şi desicant. Paraquatul, sare cuaternară pe bază de 1,1′-dimetil-4,4′-bipiridilină, cunoscut sub denumirea comercială de Gramoxone, este un ierbicid şi desicant eficace pentru o serie de culturi tropicale şi subtropicale (trestie de zahăr, cafea, banane, cauciuc, palmieri, cacao, ceai etc.), putînd fi aplicat atît precît şi postemergent.

Preparatul se utilizează, de asemenea, cu succes pentru întreţinerea şi reînnoirea păşunilor.

Paraquatul prezintă o serie de avantaje importante, şi anume: *1*) efect toxic rapid; *2*) spectru larg de acţiune; *3*) absorbţie rapidă în sol; *4*) remanenţă redusă; *5*) toxicitate redusă pentru animale cu sînge cald şi peşti; *6*) activitate mare în doze reduse şi *7*) posibilitate de aplicare cu maşini uzuale.

(World Crops. **15**, *nr. 6, iunie 1963, p. 264—268).*

Structura spaţială a tiodanului.

Chemiker-Ztg., **87**, *nr. 11, iunie 1963, p. 387—388.*

Coroziune şi protecţie anticorosivă

Protecţia electrochimică contra coroziunii. După o examinare succintă a mecanismului de coroziune (procese electrochimice la limita de separare metal – electrolit), autorul prezintă principiul şi unele aplicaţii moderne ale protecţiei catodice (cu referire la potenţialul catodic de protecţie, consumul de curent catodic, protecţia catodică prin anozi galvanici şi prin curent continuu) şi protecţiei anodice. Se arată că protecţia anodică asigură nu numai prelungirea duratei de viaţă a aparaturii chimice protejate, ci şi puritatea produselor de reacţie, fiind chemată să rezolve o serie de probleme speciale în industria chimică.

(Chemiker-Ztg., **87**, *nr. 11, iunie 1963, p. 395–404).*

Coroziunea plumbului în soluri umede la polarizare cu curent alternativ. În lucrarea de faţă se examinează proprietăţile electrochimice şi de coroziune ale plumbului la polarizarea cu un curent alternativ de 50 Hz în soluri cu umiditate şi compoziţie chimică diferită.

S-a constatat că, în majoritatea cazurilor, viteza de coroziune a plumbului în condiţiile de mai sus este mai mare decît viteza lui de autodizolvare în mediul dat. Deci, prezenţa curenţilor vagabonzi alternativi în pămînt poate constitui una dintre cauzele corodării mai rapide a învelişurilor de plumb ale cablurilor subterane.

(J. prikl. himii, **36**, *nr. 6, iunie 1963, p. 1 273–1 278).*

Influenţa frecvenţei curentului alternativ asupra vitezei de coroziune a titanului în acid sulfuric.

Dokl. AN SSSR., **150**, *nr. 4, iunie 1963, p. 852–855.*

Pasivizarea fontei în mediu alcalin.

Collect. czechoslov. chem. Commun., **28**, *nr. 5, mai 1963, p. 1 273–1 279.*

Alegerea vopselelor anticorosive în funcţie de agresivitatea mediului, exemplificate pe cîteva cazuri.

Werkstoffe u. Korrosion, nr. 6, iunie 1963, p. 452–457.

Oxidul de zinc ca pigment pentru lacuri anticorosive.

Fette, Seifen, Anstrichmittel, **65**, *nr. 6, iunie 1963, p. 496–500.*

Chimie biologică

Hidroliza polimixinei α şi a complecşilor ei cu cupru. Polimixinele sînt antibiotice cu spectru larg, care au bună acţiune împotriva microorganismelor gramnegative. Dintre ele, cea mai mult folosită în terapeutică este polimixina β.

S-a cercetat hidroliza acestei polimixine în mediu de acid clorhidric 1 *n* şi 6 *n*, precum şi în mediu de hidroxid de sodiu 1 *n*, la 110 şi 100°C. De asemenea au fost studiate hidroliza complexului cu cupru al piridoxinei β, precum şi viteza de dezaminare oxidativă. Aminoacizii liberi şi peptidele mai simple rezultate în timpul hidrolizei au fost identificate şi determinate cu ajutorul cromatografiei pe hîrtie. S-a stabilit că polimixina β este mai stabilă faţă de hidroliza alcalină decît faţă de hidroliza acidă. În această privinţă, complexul cu cupru al piridoxinei β s-a dovedit a fi deosebit de stabil. Dacă, însă, acest complex vine în contact cu oxigenul din aer, se produce o dezaminare destul de accentuată.

Pe baza evidenţierilor experimentale şi a structurii polimixinei β se presupune că peptida ciclică se rupe în două părţi, simultan cu scindarea aminoacizilor din catena laterală. După aceea, în cursul hidrolizei, cele două peptide cu masă moleculară mai mică se descompun mai departe.

(Acta Chim. Acad. Sci. hung., **37**, *fasc. 1, 1963, p. 117–123).*

Dovada directă a prezenţei a două resturi tirozil în centrul activ al carboxipeptidazei. Acetilarea enzimei carboxi eptidaza A cu acetilimidazol face să crească activitatea esterazică şi suprimă activitatea peptidazică. Aceste transformări pot fi prevenite prin β-fenilpropionat şi pot fi inversate prin dezacetilare cu hidroxilamină. Schimbările activităţilor sînt corelate exact cu acetilarea şi dezacetilarea celor două resturi tirozil.

(Chem. Engng. News, **41**, *nr. 20, mai 1963, p. 51).*

Fixarea azotului de către o moleculă asemănătoare unei vitamine. Fixarea biologică a azotului în soluri pare a fi stimulată de o moleculă asemănătoare unei vitamine conţinute într-o bacterie. Efectele acestei molecule au fost arătate făcînd să crească o cultură de *Aerobacter aerogenes* pe un mediu conţinînd zahăr şi substanţe minerale şi avînd un surplus de azot gazos. Bacteria a fost apoi separată de factorul stimulator pe care-l produce. Dacă acest factor este pus într-un nou mediu de cultură, cultura începe să crească, şi azotul este fixat în cîteva ore. Culturile la care nu s-a adăugat factorul stimulator au nevoie de minimum 40 de ore ca să înceapă să se dezvolte. În prezent, se încearcă să se identifice molecula şi să se determine cum ajută *Aerobacter aerogenes* la fixarea azotului. De asemenea, se încearcă să se vadă dacă alte bacterii care fixează azotul sînt stimulate de acelaşi factor.

(Chem. Engng. News, **41**, *nr. 20, mai 1963, p. 56).*

Sinteza tridepsipeptidelor conţinînd resturi de iminoacizi. În continuarea cercetărilor asupra reacţiei de formare a ciclolilor în sistemele peptidice şi depsipeptidice, s-a studiat interacţiunea transanulară a grupei eterice şi amidice în ciclotridepsipeptide. Acestea din urmă se obţin prin ciclizarea tridepsipeptidelor liniare respective a căror sinteză este descrisă în articolul de faţă. Astfel, s-au obţinut sarcozilglicolilglicina şi *L*-prolilglicolilglicina, substanţe uşor solubile în apă şi acid acetic, dar practic insolubile în dizolvanţii organici obişnuiţi. Structura lor s-a studiat cu ajutorul spectrelor în infraroşu şi al cromatografiei produselor lor de hidroliză.

(Izv. AN SSSR., otd. him. n., nr. 6, iunie 1963, p. 1 129–1 130).

Chemiluminiscenţa soluţiilor acidului dezoxiribonucleic după iradiere cu raze X.

Izv. AN SSSR., otd. him. n., nr. 6, iunie 1963, p. 1 143.

Studiul structurii α-aminoacizilor cu atom de azot terţiar prin metoda spectrelor în infraroşu.

Izv AN SSSR., otd. him. n., nr. 5, mai 1963, p. 877–883.

Chimie analitică

Determinarea germaniului sub forma unui pirocatehinogermanat complex. Sa pus la punct o metodă gravimetrică pentru determinarea cantităţilor mici (de ordinul miligramelor) de germaniu sub formă de complecşi insolubili, formaţi din sărurile acidului pirogalogermanic sau pirocatehinogermanic cu unii cationi mari ai bazelor organice şi cu unii complecşi aminici ai metalelor. Cele mai bune rezultate s-au obţinut folosind complexul cadmiu-ortofenantrolină. Compoziţia probabilă a complexului este $[Ge(C_6H_4O_2)_3][Me(Phen)_n]$. Pentru cazul cadmiului $n = 2$, şi factorul de recalculare pentru germaniu este 0,08347. Eroarea metodei $\leqslant 2\%$.

(Zavods. labor. **29**, *nr. 7, iulie 1963, p. 795–797).*

Separarea şi identificarea amestecurilor de plastifianţi prin analiză cromatografică şi în infraroşu. Introducerea pe scară tot mai mare şi mai complexă de plastifianţi, în special în sistemele de PCV, a dus la dezvoltarea de metode analitice mai sigure pentru identificarea acestora. În scopul separării plastifianţilor din amestecurile complexe care îi conţin se folosesc metode cromatografice, iar probele astfel obţinute sînt supuse unei examinări spectrofotometrice în infraroşu. Folosirea spectrofotometrului în infraroşu pentru identificarea finală a fracţiunilor obţinute constituie o metodă extrem de rapidă şi specifică. După obţinerea spectrelor în infraroşu ale plastifianţilor cunoscuţi, identificarea fracţiunilor nu mai poate da erori ca în cazul altor metode de analiză.

(Brit. Plastics, **36**, *nr. 5, mai 1963, p. 242–245).*

Controlul polarografic al nitroglicerinei în soluţii diluate conţinînd HNO_3 şi H_2SO_4. S-a pus la punct o metodă polarografică pentru determinarea nitroglicerinei în soluţii ce conţin ~ 0,04% HNO_3 şi ~ 0,4% H_2SO_4, utilizînd drept catod solid un electrod de argint. Determinarea se poate efectua fie în condiţii staţionare, fie într-un curent

a cărui viteză volumetrică să nu treacă de 25—30 ml/min (în cazul unei celule de electroliză de 20 ml). Eroarea relativă a analizei este de 4%.

(Zavods. labor., **29**, *nr. 7, iulie 1963, p. 799—802).*

Titrarea fotometrică a beriliului. Se descrie o nouă metodă pentru determinarea titrimetrică a beriliului în diferite materiale. Proba este tratată cu un exces cunoscut de sulfosalicilat de sodiu, și după aceea este retitrată cu o soluție-standard de sulfat de beriliu, folosind un titrator fotometric. Reacția dintre beriliu și sulfosalicilat este stoechiometrică (1 la 2), punctul final fiind detectat cu indicatorul arsenazo la pH = 10,6. Interferența celor mai multe elemente este prevenită prin adăugarea de acid (1,2-ciclohexilendinitrilo)tetraacetic. Uraniul poate fi mascat cu H_2O_2, iar cromul poate fi admis dacă este oxidat la valența șase. Domeniul de titrare este 0,05—15 mg beriliu; devierea-standard este de ±0,13% pentru 3 mg Be și ± 0,37% pentru 0,8 mg Be.

(Analyt. Chem., **35**, *nr. 5, mai 1963, p. 712—714).*

Posibilitățile aplicării analizei termice diferențiale în chimia rășinilor. Analiza termică diferențială a fost folosită aproape numai în mineralogie. În ultimul timp, analiza termică diferențială a început să fie utilizată pe scară tot mai mare și în chimia organică. Cu ajutorul ei au fost cercetați o serie de acizi rezinici puri, ca: acidul pimaric levogir, acidul neoabietic, acidul abietic, acidul dehidroabietic, acidul pimaric dextrogir, precum și unele rășini tehnice (colofoniu, rășină de tal etc.). De asemenea, au fost determinate efectele termice în reacțiile dien ale acizilor rezinici și rășinilor cu anhidridă acetică. Analizele termice diferențiale efectuate au dovedit că metoda este deosebit de valoroasă pentru identificarea rășinilor și pentru cercetarea comportării acestora față de combinațiile dien. Se presupune că, prin continuarea studiilor în acest domeniu, analiza termică va putea fi utilizată și la determinări cantitative.

(Farbe u. Lack, **69**, *nr. 6, iunie 1963, p. 428—431).*

Identificarea spectrofluorometrică a medicamentelor fenotiazinice. Metoda se bazează pe fluorescența diferită a nedicamentelor fenotiazinice neoxidate și oxidate. Compușii neoxidați au maximele de fluorescență în domeniul cuprins între 450 și 475 mμ și prezintă un spectru de fluorescență cu două unde în ultraviolet. Cînd sînt oxidați cu permanganat de potasiu prezintă un spectru net de excitație cu patru unde, fluorescența compușilor deplasîndu-se spre lungimile de undă mai mici o dată cu creșterea intensității fluorescenței. Metoda fluorometrică este foarte sensibilă; permanganatul de potasiu s-a dovedit a fi specific reacției, deoarece alți oxidanți nu produc aceste fenomene de fluorescență caracteristice. De aceea, fluorescența tipică a medicamentelor fenotiazinice oxidate în mod corespunzător se pretează în special la multe analize toxicologice.

(Analyt. Chem., **35**, *nr. 4, aprilie 1963, p. 554—558).*

Determinarea sodiului prin analiza de absorbție atomică. Se descrie o metodă de dozare a sodiului prin analiza de absorbție atomică. Ca sursă de lumină se utilizează o lampă cu vapori de sodiu. Metoda permite reducerea considerabilă a influenței impurităților, în comparație cu spectrofotometria cu flacără. Domeniul de concentrații dozabile este de 1—200 mg Na/l, iar eroarea relativă standard a determinării este de 2,5%.

Se descriu aparatura, modul de lucru și metoda de trasare a curbei-etalon.

(Z. Chem., **3**, *nr. 6, iunie 1963, p. 212—214).*

Determinarea cantităților mici de fier prin fotometrie în ultraviolet. S-au studiat o combinație complexă colorată a fierului cu acidul ascorbic și posibilitatea utilizării sale pentru determinarea fotometrică a fierului.

Se descriu metoda de dozare și rezultatele determinărilor.

Sensibilitatea metodei este de 0,5μg/ml. Pentru cantități de 5—10 μg Fe/ml, eroarea este de 5—6%.

Metoda a fost aplicată pentru dozarea fierului în aliaje, minereuri oxidice, zgure de furnal și silicați.

(Vestnik LGU, seriia fiz. i h, m. **18**, *nr. 2, aprilie-iunie 1963, p. 116—121).*

Dezagregarea substanțelor organice și anorganice în oxigen gazos.

Chemiker-Ztg. **87**, *nr. 11, iunie 1963, p. 388—389.*

Analizor-înregistrator automat pentru analiza simultană de C, H și N, în procente.

Chem. Ing. Techn., **35**, *nr. 6, iunie 1963, p. 429—432.*

Determinarea prin cromatografie de gaze a unor compuși organici toxici în adaosuri în atmosferă.

Analyt. Chem., **35**, *nr. 6, mai 1963, p. 735— 743.*

Determinarea oxidimetrică rapidă a unor derivați ai hidrazinei.

Collect. czechoslov. chem. Commun., **28**, *nr. 6, iunie 1963, p. 1 391—1 398.*

Extracția iodului din soluții apoase cu spumă de gelatină.

J. prikl. himii, **36**, *nr. 6, iunie 1963, p. 1 348—1 350.*

Alegerea condițiilor de calcinare pentru determinarea germaniului din cărbuni.

Zavods. labor., **29**, *nr. 7, iulie 1963, p. 797—799.*

Diverse

Obținerea sorbantului CaX (10 X) și activitatea sa catalitică. Autorii au determinat parametrii schimbului cationic complet în sinteza sitei moleculare de tip CaX (10 X) și au precizat condițiile de obținere a sorbantului CaX cu o termostabilitate mare la absorbția apei.

S-a arătat că activitatea catalitică a sitei moleculare de tipul CaX în reacția de cracare a n-decanului poate fi ridicată și stabilă. Ea crește pe măsura creșterii gradului de schimb cationic al ionilor de Na în zeolitul de tip NaX cu ionii de Ca.

(Him. i tehnol., topliv i masel, **8**, *nr. 6, iunie 1963, p. 17—21).*

Folosirea mașinilor de calcul în controlul fabricațiilor chimice. Pe baza unui studiu efectuat s-a dovedit că folosirea mașinilor de calcul permite îmbunătățirea considerabilă a mersului diferitelor operații chimice. Problema cercetată a fost sinteza nitrilului acrilic, operație care se efectuează foarte rapid și la temperatură ridicată. Cu ajutorul mașinii de calcul s-au măsurat instantaneu toate datele numerice necesare în controlul mersului operației, s-au interpretat aceste date și s-a putut interveni în mersul reacției. Datorită unei instalații de acest gen, randamentele au fost îmbunătățite simțitor. Studiul efectuat asupra unei instalații-pilot a arătat că prețul aparatului va fi rapid amortizat de beneficiile realizate în procesul de fabricație.

(Ind. chimique. Le Phosphate, **50**, *nr. 4, aprilie 1963, p. 167).*

Uzura metalică în morile vibratorii. S-a studiat coeficientul de uzură a metalului într-o moară vibratorie și s-au dedus expresiile cu ajutorul cărora această uzură poate fi calculată.

S-a arătat că coeficientul de uzură a metalului este independent de viteza de măcinare și cantitatea de bile din moară.

S-a constatat, de asemenea, că coef cientul specif c de uzură este direct proporțional cu suprafața metalului accesibil pentru abraziune și cu duritatea particulelor pulberii față de cea a suprafețelor metalice. Coeficientul de uzură a metalului crește în funcție de descreșterea cantității de pulbere din mașină și descrește ușor o dată cu creșterea presiunilor de contact.

(Trans. Instn. chem. Engrs. **41**, *mai 1963, p. 147—158).*

Folosirea monoetanolaminei pentru recuperarea hidrogenului sulfurat din gazele reziduale. Pînă în prezent pentru eliminarea hidrogenului sulfurat conținut în gazele reziduale de rafinărie și în gazul de sinteză care servea, de exemplu, la fabricarea amoniacului, se folosea dietanolamina.

Recent, s-a constatat că este preferabil să se înlocuiască dietanolamina cu monoetanolamină, deoarece aceasta prezintă anumite avantaje: capacitate mai mare de absorbție pentru

hidrogenul sulfurat, preț mai redus și sensibilitate mai mică la căldură. De asemenea, pentru îndepărtarea impurităților conținute în monoetanolamină, aceasta poate fi distilată la presiunea atmosferică sau sub o ușoară presiune, în timp ce dietanolamina trebuie distilată în vid.

(Ind. chimique. Le Phosphate, **50**, *nr. 4, aprilie 1963, p. 167).*

Reacții chimice cu materiale solide care se produc în arc electric. Într-un arc electric se introduc aglomerate de cărbune și oxizi metalici prin electrozi scobiți în interior. Produsele de reacție astfel obținute sînt extrase fie din flacăra anodică, fie din jetul de vapori catodici și depuse pe pereți răciți. Randamentul în metale (de exemplu în magneziu, aluminiu, fier) este relativ bun și, fără îndoială, va fi și mai bun pe scară industrială. Procedeul, care utilizează un curent de înaltă tensiune, dă produse mai puțin pure, dar funcționează cu o viteză foarte mare. Se prevede aplicarea lui la dezagregarea minereurilor pe cale directă.

(Chem. Ing. Techn., **35**, *nr. 6, iunie 1963, p. 444—451).*

Ameliorarea rezistenței superficiale a sticlei și a produselor ceramice prin tratare cu preparate siliconice. Sticla și ceramica sînt deseorifolosite ca materiale electroizolante în electrotehnică, în tehnica vidului înalt etc. Datorită însă proprietăților lor hidrofile, capacitatea de izolare a acestora este determinată înmare măsură de rezistența superficială, care este influențată, la rîndul ei, în mod apreciabil de umiditatea atmosferică relativă. După cum s-a constatat în urma cercetărilor efectuate în acest domeniu, prin aplicarea unui preparat siliconic adecvat pe sticlă și pe produsele ceramice rezistența superficială a acestora se ameliorează, devenind aproape independentă de umiditatea atmosferică. De asemenea s-a constatat că rezistența superficială a acestor materiale hidrofobate crește în timp.

(Plaste u. Kautschuk, **10**, *nr. 4, aprilie 1963, p. 212).*

Influența hidratării ionilor asupra viscozității soluțiilor de electroliți. Pe baza teoriei hidrodinamice de mișcare a ionilor hidratați în apă s-a obținut o expresie pentru variația viscozității soluției de electrolit. Contribuția calculată a hidratării la creșterea viscozității este întotdeauna pozitivă și proporțională cu concentrația electrolitului, corespunzînd ca ordin de mărime datelor experimentale existente. Comparația definitivă a teoriei cu experiența necesită considerarea aparatului coulombian la creșterea viscozității soluției în aproximația superdebyeiană.

(J. strukt. himii, **4**, *nr. 3, mart. 1963, p. 331—335).*

Despre ecuațiile fundamentale ale conversiei în reactori staționari. În locul obișnuitei ecuații de conversie, care se bazează pe constanța vitezei maselor într-un reactor cu curgere staționar, se ține seamă de viteza de curgere, care se modifică și ea la schimbarea numărului molar și se deduce ecuația de conversie corespunzătoare. Se arată că cele două metode sînt echivalente și se indică posibilitatea ca din schimbarea vitezei de curgere să se determine conversia rezultată.

(Acta Sci. chim. hung. **37**, *fasc. 3, 1963, p. 287—294).*

Tehnologia plasmei în procese chimice. Folosirea plasmei în procesele chimice este încă mult neglijată. Foarte puține sînt instalațiile care folosesc arcul electric în vederea transformărilor chimice, cu toate că aici se întîlnesc deodată: temperatură înaltă, activare cu particule elementare, ca ioni, și radiații electromagnetice.

Autorul analizează metodele de generare a plasmei prin arcul electric și desfășurarea reacțiilor chimice organice și anorganice combinate cu prezența plasmei, de exemplu conversia metanului în hidrogen și oxid de carbon sau obținerea fosforului din fosfați. De asemenea, analizează efectul radiațiilor electromagnetice folosind intrarea și ieșirea gazelor prin canale ce străbat electrozii, obligînd ca reacția chimică să se producă în spațiul plasmei. Unele încercări făcute prin umplerea spațiului dintre electrozi cu gaze rare, mai ales argon, au dus la obținerea de radiații ultraviolete de înaltă intensitate. În asemenea situații se pot include halogenări, oxidări, reduceri, polimerizări, toate fără catalizatori, precum și descompuneri și diferite sinteze chimice.

(Chem. Engng. Progr., **59**, *nr. 6, iunie 1963, p. 51).*

Utilizarea mașinilor de calcul electronice în procese industriale.
Magyar Kém. Lapja, **18**, *nr. 5, mai 1963, p. 231—235.*

Influența dizolvanților conținînd cleiuri poliuretanice asupra proprietăților mecanice ale filmelor nesusținute și rezistența legăturilor între metale realizate prin lipire.
Plaste u. Kautschuk, **10**, *nr. 4, aprilie 1963, p. 210—212,*

Obținerea promețiului metalic.
Angew. Chem., **75**, *nr. 10, oct. 1963, p. 451.*

Utilizarea sticlei în construcția aparaturii pentru industria chimică.
Jurn. V.H.O. im. D.I. Mendeleeva, **8**, *nr. 3, mai-iunie 1963, p. 328—334.*

Determinarea rezistenței la uzură a vopselelor.
Farbe u. Lack, **69**, *nr. 7, iulie 1963, p. 505—514.*

Izolarea cablurilor prin extrudere.
Off. Matières plast., **10**, *nr. 104, iunie 1963, p. 465—476.*

O nouă unitate modernă pentru fabricarea coloranților a fost pusă în funcțiune în acest an, cu o capacitate de producție de 1 500 t coloranți concentrați/an. Valoarea investiției este de aproximativ 4,8 mil. ruble. Uzina folosește în total 42 muncitori direct productivi în trei schimburi. Ea a fost pusă în funcțiune după 18 luni de la începerea investiției. Numărul de coloranți produși este de 50. La construirea uzinei, de un mare ajutor a fost o machetă la scara 1/24. Clădirea principală are trei etaje și ocupă o suprafață de 70×33 m. Înălțimea este de 40 m. Pentru majoritatea utilajelor s-a folosit ca material de construcție oțelul inoxidabil. Materiile prime solide se manipulează pneumatic oriunde este posibil acest lucru. Lungimea circuitului de conducte în cadrul instalației este de 18 km.

O problemă deosebită în ceea ce privește manipulările substanțelor solide a constituit-o manipularea sării, a gheții și a clorcianului, larg folosit la condensări. Sarea este transportată pneumatic într-un buncăr cu o capacitate de 25 t, care este încălzit pentru a se evita aglomerarea acesteia. Din acest buncăr sarea este transportată pneumatic în buncăre de 10 t capacitate, din care este descărcată în conteinere, cu o capacitate de maximum o tonă. Din motivele expuse întregul sistem este încălzit. Gheața este transportată de la instalația de măcinat cu ajutorul unor conteinere pe un monorai și cîntărită automat în vasele de reacție.

Clorcianul, care este periculos de manipulat și care se folosește în cantități mari în această fabrică, este manipulat într-o încăpere complet separată. Cantitățile de sare și de clorcian consumate zilnic sînt de ordinul a 20 t, iar cele de gheață, de ordinul a 40 t. Se manipulează de asemenea cantități mari de carbonat și hidroxid de sodiu, nitrat de sodiu și acid clorhidric. Produsele intermediare sînt manipulate cu ajutorul unor conteinere confecționate din țesături din fibre de sticlă, cîntărite și descărcate în reactoare cu ajutorul unor electrocare cu dispozitive basculante. Controlul materiilor prime și al produselor intermediare este atît de riguros încît conținutul de insolubil al coloranților nu depășește 0,001%.

Fluxul tehnologic adoptat este cel vertical. Materiile prime sînt aduse la ultimul nivel, de unde sînt trimise la reactoare, care se află montate pe nivelul imediat inferior. Lichidele circulă de asemenea datorită gravității ori de cîte ori acest lucru este posibil. Utiliajele folosite pentru diazotare și cuplare, precum și

pentru condensare cu clorcian sînt confecţionate din oţel emailat sau oţel cauciucat, închise complet şi dotate cu instrumente de automatizare. Filtrele-presă utilizează pînze de filtrare din terilenă, iar turtele rezultate din presare sînt transportate în conteinere confecţionate din ţesături de sticlă şi întărite în exterior cu oţel.

Uscătoarele funcţionează sub vacuum şi sînt încălzite cu abur. Întreaga fabrică dispune de cinci uscătoare care produc fiecare în nouă ore cîte 500 kg coloranţi uscaţi dintr-o tonă de produse rezultate de la filtrele-presă.

★

Pentru extinderea bazei de materii prime folosite la prepararea anhidridei ftalice, în ultimii ani s-au făcut cercetări extinse privind oxidarea fracţiunilor superioare rezultate de la distilarea gudroanelor de cărbuni, cu punct de fierbere între 200 şi 350°C. Aceste fracţiuni conţin tetralină, antracen şi fenantren.

Catalizatorul folosit în procesele de oxidare a acestor fracţiuni în pat fluidizat a fost preparat în modul următor: silicatul de sodiu în amestec cu acid acetic glacial şi apă a fost suspendat în benzen, obţinîndu-se un sol de silice, sub agitare continuă. Prin deplasarea benzenului cu apă şi spălări repetate se obţine un gel de silice liber de cationi şi anioni, sub forma unor microsfere. Randamentele în anhidridă ftalică ale uleiurilor folosite au variat între 23 şi 50% din cantitatea de uleiuri supusă oxidării. Paralel se obţin anhidridă maleică între 6 şi 12%, mici cantităţi de naftochinonă-1,4 (între 0,7 şi 2,7%), precum şi oxid şi bioxid de carbon (între 27 şi 60%).

★

O nouă răşină poliesterică a început să fie industrializată în vederea acoperirii anticorosive a utilajelor. Ca material de umplutură se folosesc fibre de sticlă foarte scurte. Lungimea acestora este de circa 1 100 microni, iar diametrul variază între 2 şi 4 microni. La o peliculă cu o grosime de 0,75 mm în secţiune se găsesc în medie circa 130 straturi de fibre de sticlă. Răşina poliesterică folosită ca liant este modificată cu bisfenol. Acest amestec, care se prepară din doi constituenţi în momentul folosirii, se aplică cu ajutorul unui pistol. Răşina poliesterică modificată are o bună rezistenţă la soluţiile apoase, acide şi alcaline. După aplicarea peliculei, pentru a orienta fibrele de sticlă pe o direcţie paralelă cu suprafaţa metalică ce trebuie protejată, este necesar să se treacă peste această suprafaţă cu un rulou. După 24 de ore de la aplicare, pelicula capătă aproximativ 80% din proprietăţile sale definitive. Această peliculă prezintă o foarte bună aderenţă la suprafeţele metalice. Prezenţa fibrelor de sticlă ca material de umplutură, în afara faptului că asigură o bună rezistenţă la coroziune, reduce în mare măsură contracţia răşinii în timpul condensării. Pelicula descrisă are un coeficient de dilatare liniar foarte apropiat de ce al oţelului carbon obişnuit, aşa încît nu există pericolul apariţiei de fisuri la variaţii de temperatură.

De asemenea, această peliculă rezistă bine la şocuri mecanice şi la abraziune, aşa încît acestui material i se întrevede un domeniu larg de utilizare, în protecţia utiliajelor din industria chimică.

★

Pentru a micşora şifonabilitatea ţesăturilor celulozice, fibrele de celuloză sînt supuse unui proces de reticulare, în care sînt folosiţi diverşi acizi policarboxilici. Încecările de pînă acum au dus la ameliorarea acestui defect, în detrimentul însă a unei alterări a ţesăturilor prin această reticulare.

În ultimul timp s-a pus, însă, la punct un procedeu de reticulare a celulozei cu acid citric, care nu alterează ţesăturile. Folosirea acidului citric ca agent de reticulare prezintă însă dezavantajul că provoacă o schimbare a culorii fibrelor, dezavantaj ce implică un tratament suplimentar de albire cu ajutorul unui peroxid sau cu ajutorul hipocloritului.

Practic, procesul de reticulare constă din introducerea ţesăturilor de bumbac sau de mătase vegetală într-o soluţie de 10% acid citric şi uscarea ţesăturilor înmuiate la 160°C, timp de 30 min. Încercări cu privire la durata condensării între 15 şi 60 min, la temperaturi variind între 143 şi 163°C, au dovedit că rezistenţa la şifonare creşte cu temperatura şi cu durata tratamentului.

Din cantitatea de acid citric fixat pe fibră numai o parte provoacă reticularea celulozei, alte molecule de acid citric, necombinîndu-se decît parţial, fac să rămînă grupe carboxilice libere, care conferă ţesăturilor proprietăţi de schimbători de ioni, modificînd în consecinţă comportarea acestora faţă de coloranţi. Astfel, s-a constatat că ţesăturile celulozice reticulate au o mai mare afinitate faţă de coloranţii cationici şi, în general, faţă de cationii metalelor grele.

În vederea reducerii limitei de temperatură la care are loc procesul de condensare, pentru a nu altera proprietăţile mecanice ale fibrelor, s-au încercat diverşi catalizatori, ca trietanolamina, acetatul de sodiu, carbonatul de sodiu etc.

În prezenţa catalizatorilor nu s-au obţinut ţesături atît de neşifonabile ca în absenţa acestora, însă la temperaturile menţionate.

★

În tehnica atomizării soluţiilor au intervenit în ultimul timp noi perfecţionări. Astfel, la atomizarea soluţiilor acide sau a laptelui pulverizarea se face în stare de spumă. Avantajul principal al acestei perfecţionări constă în faptul că productivitatea instalaţiei creşte şi se pot concentra soluţii cu un conţinut mult mai ridicat în substanţe uscate decît prin atomizarea obişnuită. Pentru realizarea spumei, în duzele atomizorului se introduce un curent de aer sau de azot comprimat, care duce la o umflare a picăturilor de lichid. Crearea acestor bule duce la micşorarea densităţii picăturilor şi la o prelungire a timpului de menţinere în suspensie în curentul de aer de uscare.

★

Prin adaosul de ftalat dibazic de plumb şi de stearat dibazic de plumb în masa de policlorură de vinil destinată fabricării discurilor muzicale, calitatea acestora şi rezistenţa lor în timp s-au ameliorat mult.

★

Cea mai mare uzină de carbonat de sodiu din lume dispune de o capacitate de producţie anuală de 930 000 t şi foloseşte procedeul amoniacal.

★

Prin încorporarea de fibre de sticlă în nylon, proprietăţile acestuia se modifică în sens pozitiv. Se obţine un amestec rigid, cu o rezistenţă la tracţiune şi la compresiune dublă faţă de nylonul obişnuit şi cu un coeficient de dilatare de cinci ori mai mic.

RECENZII

BĂNĂŢEANU GH.:

Curs de chimie anorganică. Volumul I. Editura didactică şi pedagogică, Bucureşti, 19_3, 392 p.

Creşterea continuă a cadrelor cu pregătire superioară impune asigurarea posibilităţilor de documentare din ce în ce mai bune, ceea ce presupune atît creşterea numărului de titluri de publicaţii cît şi a tirajului acestora. De aceea «Cursul de chimie anorganică» depăşeşte mult cadrul celor pentru care a fost întocmit, alături de studenţi folosind unor cercuri largi de tehnicieni, ingineri şi chimişti pentru completarea sau reîmprospătarea cunoştinţelor.

Lucrarea cuprinde capitole întîlnite de obicei în cursurile de chimie generală, referitoare la: legile generale ale chimiei, structura materiei şi legături chimice, stări de agregare, termodinamică şi cinetică chimică, după care urmează prezentarea elementelor pe grupele sistemului periodic. Meritul cărţii îl constituie modul în care este prezentat materialul, distingîndu-se sistematizarea şi claritatea formei de expunere, încît toate noţiunile sînt uşor accesibile. Astfel, în capitolele consacrate structurii atomului şi nucleului atomic, după descrierea metodelor folosite pentru stabilirea structurii atomului este prezentat modelul atomic adoptat în concepţiile moderne, pentru distribuţia electronilor în diferite pături, folosind noţiuni de mecanică cuantică (orbitalii atomici sînt prezentaţi în cadrul altui capitol). În funcţie de structura învelişului de electroni al atomului este dată clasificarea elementelor, iar prezentarea radioactivităţii foloseşte pentru expunerea structurii nucleului atomic şi a particulelor elementare.

Numeroasele exemple de configuraţii electronice date sînt foarte binevenite pentru înţelegerea modului în care se formează legăturile chimice.

Prezentînd noţiunile de bază ale cineticii chimice, autorul urmăreşte acelaş ţel: pătrunderea şi înţelegerea proceselor chimice. Relaţiile matematice date în această parte a lucrării sînt «concretizate» prin exemple de reacţii întîlnite în practică, ceea ce evident înlesneşte însuşirea materialului. Această parte a lucrării se încheie cu o succintă introducere în cataliză, care ar fi fost foarte nimerit să fie mult mai dezvoltată. Ar fi fost de asemenea necesar să fie cuprins în acest volum şi un capitol consacrat proceselor electrochimice, cu atît mai mult cu cît la fabricarea clorului se expune procedeul industrial de electroliză a soluţiei de clorură de sodiu. Probabil că tot în acest capitol s-ar fi putut introduce şi un subcapitol consacrat *p*H-lui, care lipseşte cu desăvîrşire.

În volumul de faţă sînt cuprinse numai elementele din grupele VII, VI şi V principale ale sistemului periodic, precum şi hidrogenul şi gazele inerte. Trebuie subliniat faptul că materialul expus «este la zi» cuprinzînd recente realizări ale chimiei preparative.

Capitolele consacrate grupelor amintite din sistemul periodic cuprind o introducere referitoare la proprietăţile elementelor ce fac parte din acea grupă, subliniind variaţiile acestor proprietăţi şi factorii care le determină: configuraţia electronică, razele atomice etc. Prezentarea fiecărui element este făcută în general clasic, şi anume: răspîndire în natură, preparare, proprietăţi, întrebuinţări. Şi combinaţiile elementului respectiv sînt prezentate similar, remarcîndu-se o expunere sistematică a compuşilor principali ai elementului respectiv, cu abundenţă de date preparative, metode de laborator şi metode industriale. Pentru produsele mai importante sînt indicate uzinele din ţară unde se fabrică (clor, acid sulfuric, sodă etc.), se dau date asupra volumului producţiei mondiale şi indigene, subliniind creşterea producţiei; uneori se dau şi date comparative de preţ de cost între diverse procedee industriale. Acest mod de a prezenta şi aspectele industriale formează cititorului o privire de ansamblu asupra evoluţiei diverselor ramuri ale industriei chimice. Aici ar trebui corectate unele indicaţii de uzine producătoare, de exemplu cele referitoare la producerea clorului în ţară.

Din cele arătate rezultă interesul cu care este aşteptată apariţia celui de-al doilea volum din «Cursul de chimie anorganică».

S. PETRAŞCU, E. GROU, A. POLIZU, M. BALTAG, G. BALIF şi M. ILIE:

Analiza preparatelor fitofarmaceutice. Editura Acad. R.P.R., Bucureşti, 1962, 541 p.

O dată cu dezvoltarea industriei de preparate fitofarmaceutice a apărut necesitatea controlului lor. Este evident că pentru o justă apreciere a calităţii unui preparat fitofarmaceutic sînt necesare atît probele biologice sau «probe de cîmp», cît şi cele chimice. Pentru controlul calităţii, însă, la fabricarea acestor produse sau la recepţia unor preparate livrate curent, analiza de laborator este complet suficientă.

Destinată uzinelor producătoare, institutelor de cercetări de specialitate şi laboratoarelor de control, cartea elaborată de colectivul S. Petraşcu are marele merit de a completa literatura noastră tehnică cu o lucrare a cărei lipsă se simţea de mult, datorită absenţei oricărei lucrări similare într-un domeniu foarte important şi care a căpătat o dezvoltare mare.

În comparaţie cu alte lucrări de specialitate similare, lucrarea de faţă este întrucîtva deosebită, şi modul de prezentare a materialului trebuie considerat fericit ales. Preparatele fitofarmaceutice sînt clasificate raţional pe baza naturii lor — clasificare chimică. Analiza chimică a preparatelor este însoţită de analiza fizico-chimică a acestora, calitatea depinzînd hotărîtor de însuşirile lor fizice. Analizele fizico-chimice sînt împărţite după felul sub care se prezintă preparatele de analizat — lichide, solide, sisteme disperse — şi după specificul metodei de analiză — metode de separare, metode electrometrice şi metode optice. Analizele chimice ale preparatelor fitofarmaceutice sînt clasificate după elementul considerat ca principal în preparat, pentru cele ce intră în categoria preparatelor minerale, şi după grupele funcţionale, pentru preparatele care intră în categoria celor organice.

Pentru analizele fizico-chimice, la fiecare clasă de metode analitice este prevăzut un capitol special de terminologie, în care se definesc noţiunile de bază ce tre-

buie cunoscute pentru acele analize. Acest lucru este binevenit, deoarece în literatura noastră tehnică nu a apărut încă o carte consacrată analizelor din acest domeniu. La fiecare metodă fizico-chimică este apoi prezentat principiul metodei, după care se descrie modul de lucru și de calcul într-o formă precisă și clară, ceea ce este de un real folos celor interesați.

Analizele chimice ale tuturor preparatelor fitofarmaceutice sînt prezentate în același mod, și anume: după o descriere a preparatelor care fac parte din fiecare categorie se dau metode de identificare a elementului principal (în preparatele minerale) sau a grupei funcționale (în preparatele organice), care caracterizează respectiva categorie de preparate fitofarmaceutice. Dacă este cazul, se dau metodele de separare a combinațiilor cu grupele funcționale de determinat, după care are loc identificarea. Pentru determinările cantitative se expun la început principiul metodei și condițiile de aplicare a ei, apoi se prezintă reactivii necesari (modul de preparare), aparatura specifică, în acele metode unde este necesar, și numai după aceasta este dat procedeul. Dacă este cazul, se dau indicații asupra etaloanelor. Metodele de analiză expuse sînt astfel prezentate încît pot servi direct pentru aplicare în laborator. Ceea ce trebuie subliniat este faptul că se dau mai multe metode de analiză pentru fiecare categorie de preparate fitofarmaceutice, unele din literatură, altele proprii ale autorilor. Toate aceste metode de analiză au fost verificate minuțios în laborator de către autori și apoi aplicate la controlul preparatelor.

Munca laborioasă depusă de autori le-a permis ca la fiecare clasă de preparate, pe baza lucrărilor proprii de laborator, să facă observații critice asupra metodelor de analiză și apoi să facă recomandările asupra aplicării și exactității metodelor. Această trăsătură a cărții o distinge de alte lucrări de specialitate, mărindu-i mult valoarea.

Lucrarea colectivului S. Petrașcu cuprinde numeroase metode de analiză moderne (cromatografice, spectrofotometrice etc.).

Justificarea autorilor că unele metode noi care se disting prin precizie nu au fost prezentate, întrucît acestea necesită o aparatură specială, nu este satisfăcătoare, avînd în vedere aparatura ultramodernă a laboratoarelor din institutele și uzinele noastre. Din aceste considerente nu au fost prezentate metodele de analiză a spectrelor în ultraviolet și în infraroșu sau metode cu utilizarea izotopilor.

Cartea apărută este de un prețios ajutor celor ce lucrează în domeniul protecției plantelor.

Academia Republicii Populare Romîne:

Chimia fizică a electroliților topiți. București, 1963, 200 p.

Între 18 și 20 iunie 1962 a avut loc la București consfătuirea științifică romîno-sovietică în domeniul chimiei fizice a electroliților topiți. Ulterior, Academia R.P.R. a publicat referatele prezentate la această consfătuire.

În referatul «*Structura și proprietățile fizico-chimice ale sărurilor topite*», I. G. Murgulescu face o trecere în revistă a proprietăților termodinamice ale sărurilor topite, conductibilității dielectrice, numerelor și fenomenelor de transport, vîscozității și proprietăților lor optice.

Cercetînd energia liberă de exces la amestecurile binare de săruri topite, se observă existența unui paralelism între valorile energiilor libere de exces și ale punctelor de fuziune a amestecurilor.

L. Marta comunică despre determinarea activității termodinamice din tensiunile de vapori la amestecuri de săruri topite: $PbBr+KBr$ și $AgCl+KCl$.

I. G. Murgulescu și D. Marchidan determină căldura de amestec a sistemului $PbCl_2+PbBr_2$ în stare topită, cu ajutorul unui calorimetru izoterm. Autorii constată o variație a căldurii de amestecare simultan cu creșterea temperaturii.

S. Sternberg și I. Adorian comunică despre proprietățile termodinamice de exces ale unor amestecuri de săruri topite cu sarcină cationică diferită.

I. K. Delimarski consideră că aplicarea metodei polarografice pentru cercetarea sărurilor topite poate fi foarte utilă la rezolvarea următoarelor probleme:

— lămurirea cineticii proceselor de electrod la electroliza sărurilor topite;

— caracterizarea chimică și lămurirea structurii electroliților topiți;

— determinarea cantitativă polarografică a unor substanțe în sisteme de săruri topite și zgure.

În comunicarea «*Tensiunea de polarizare și potențialele de electrod la electroliza sărurilor topite*», S. Sternberg și colaboratorii prezintă date referitoare la determinarea potențialului de descărcare a ionului de halogen în halogenuri topite. A. Beleaev se ocupă de probleme legate de cercetarea sărurilor topite individuale, sub acțiunea radiațiilor radioactive, de cercetarea topiturilor unor sisteme simple de săruri, de cercetarea sistemelor de topituri formate de criolit, fluoruri și oxizi. Studiind corelația dintre echilibrele termice fazale și variația unor proprietăți ale zgurelor de furnal înalt, S. Solacolu și P. Baltă analizează zgurele din sistemele: $MgO-CaO-Al_2O_3-SiO_2$; $MnO-MgO-CaO-Al_2O_3-SiO_2$; $CaS-MgO-CaO-Al_2O_3-SiO_2$ și $MnS-MgO-CaO-Al_2O_3-SiO_2$.

I. Niederkorn, studiind mecanismul de electroliză a topiturilor criolit-alumină, se ocupă de influența densității de curent asupra randamentului de curent, de influența densității de curent la anod asupra randamentului de curent și a compoziției gazelor de la anod și de procedeul anodic.

B. F. Markov prezintă date asupra variației conductibilității electrice a topiturilor de săruri binare în funcție de temperatură, asupra variației conductibilității electrice a topiturilor binare simple în funcție de concentrație și asupra dependenței de concentrație a conductibilităților electrice ale topiturilor binare și a corelației cu diagramele de fază.

I. G. Murgulescu și St. Zirca, urmărind viscozitatea unor săruri topite, prezintă rezultatele obținute pentru halogenuri alcaline.

RÖDICKER, H.:

Analytische Chemie (Chimie analitică), vol. I și II, ediția a 2-a îmbunătățită și mărită, 2 vol., 166 p., 45 fig. și 141 p., 45 fig., format 165×230 mm, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1961 și 1962.

Este binecunoscut faptul că în cadrul producției industriei chimice, chimia analitică ocupă un loc important, formînd baza controlului procesului tehnologic și al controlului de calitate. De aceea, în studiul destinat chimiștilor, chimiei analitice i se dă o deosebită importanță.

Lucrarea lui H. Rödicker, «Analytische Chemie» este recunoscută ca manual pentru școlile de tehnicieni chimiști din Republica Democrată Germană, atît pentru cursurile la zi, cît și pentru cele fără frecvență. Ținînd seamă de faptul că un număr de studenți provin direct din producție, unde au avut puțină contingență sau chiar nici un contact cu probleme de chimie analitică, metodele de analiză sînt descrise cu mai multe amănunte decît în alte lucrări similare; aceeași atenție s-a acordat descrierii aparaturii uzuale de laborator.

Pentru menținerea legăturii între teorie și efectuarea în practică, problemele teoretice nu sînt prezentate într-o parte separată a lucrării, ci totdeauna în legătură cu metodele studiate.

În ansamblul ei, lucrarea lui H. Rödicker cuprinde 3 volume: «Massanalyse» (Volumetria), «Gewichtsanalyse» (Gravimetria) și «Einführung in das qualitative Praktikum» (Introducerea în practica calitativă). Primele două volume au fost scoase într-o nouă ediție, îmbunătățită și completată. Ele sînt prezentate în această recenzie.

Volumul I, «Volumetria», cuprinde introductiv bazele teoretice ale chimiei analitice, în special ale volumetriei. Astfel, sînt prezentate noțiunile de masă atomică, masă moleculară, echivalent, se arată care sînt indicațiile uzuale pentru concentrațiile soluțiilor. Se vorbește despre soluții — în cazul special al apei ca dizolvant —, se definesc acizii și bazele în lumina teoriei protolitice a lui Brönsted etc.; o deosebită atenție se dă problemelor legate de echilibrul chimic și legea acțiunii maselor: deducerea pe cale cinetică a legii acțiunii maselor, factorii care influențează această lege, aplicarea legii la soluții reale, gradul de disociere, legea diluției a lui Ostwald, aplicații e legii acțiunii maselor, produs de solubilitate etc.

În continuare sînt descrise diferite metode de analiză, totdeauna în strînsă legătură cu materialul teoretic respectiv, linie care — după cum s-a arătat — caracterizează întreaga lucrare. De exemplu, în capitolul rezervat analizei prin neutralizare, după ce sînt indicate noțiunile referitoare la procesul de neutralizare, indicatori, titrarea acizilor slabi și bazelor slabe, erorile de analiză volumetrică, prepararea soluțiilor-etalon, se dau ca exemple de analize prin neutralizare: titrări de acizi și baze, titrarea în trepte a acidului fosforic, titrarea acidului boric.

În lucrare sînt tratate atît metodele de analiză clasice, cum sînt de exemplu titrările prin deplasare, titrările prin precipitare, titrările redox, cum și metodele de analiză volumetrică moderne, care s-au impus prin

avantajele pe care le prezintă, cum sînt, de exemplu, titrările complexometrice.

Pentru completare, în ultimul capitol al cărţii s-au descris procedeele electrochimice de titrare, respectiv titrările conductometrice şi cele potenţiometrice, desigur în mod succint, ţinînd seamă de spaţiul restrîns al cărţii.

Volumul II al lucrării « Gravimetria » se alătură, ca o urmare, volumului I « Volumetria », bazîndu-se pe legi e şi noţiunile fundamentale descrise în acesta.

Introducerea în materie o formează prezentarea cunoştinţelor legate de practica analizei gravimetrice, cum sînt ustensilele şi aparatura, cîntărirea, etapele din desfăşurarea unei analize gravimetrice (luarea probelor, dizolvarea probelor, dezag egarea, evaporarea, precipitarea, filtrarea şi spălarea precipitatelor, calcinarea, calculul gravimetric) şi cele mai importante procedee de separare. După aceea se trece la determinări gravimetrice izolate (pentru 21 de cationi şi 4 anioni mai importanţi), la separări gravimetrice şi analize complete pe cale gravimetrică (analiză de fonte şi oţeluri, de aliaje neferoase, de pirită, de calcită şi de bauxită). Alegerea metodelor a fost făcută astfel încît să cuprindă cele mai importante procedee de precipitare, respectiv de separare. Trebuie remarcată grija autorului, de a indica imediat după prezentarea părţii teoretice referitoare la determinarea ionului respectiv sursele de erori care pot surveni la aplicarea metodei, pentru a trece numai după aceea la descrierea efectuării în practică a metodei.

O bună sistematizare a materialului cuprins în cele două volume, cum şi o tipărire îngrijită sînt calităţi incontestabile ale lucrării.

Structura şi prezentarea cărţii corespund programei analitice a şcolilor tehnice de chimie din R.D.G. Întrebările recapitulative şi exerciţiile introduse după fiecare capitol principal ajută la uşurarea studiului individual. Tabele de materii detaliate, cum şi indexurile alfabetice din fiecare volum contribuie la o consultare mai rapidă a lucrării.

KIREEV, V. A.:

Chimie fizică. Traducere din limba rusă. Editura tehnică, Bucureşti, 1962, 487 p.

Precedată de alte lucrări de chimie fizică şi de culegeri de probleme din acest domeniu epuizate curînd datorită interesului pentru această disciplină, traducerea unei noi ediţii a cărţii lui V. A. K i r e e v reprezintă încă o contribuţie adusă de Editura tehnică pentru ridicarea nivelului profesional al specialiştilor care lucrează în domeniul chimiei. Cartea reprezintă un curs pentru studenţi, cuprinzînd capitolele fundamentale ale chimiei fizice şi două capitole suplimentare: « *Metoda atomilor marcaţi şi acţiunea chimică a radiaţiilor* » şi « *Macromolecule şi materiale plastice* ». Aceste capitole au fost introduse pentru a completa cunoştinţele studenţilor cu probleme actuale de mare importanţă tehnică.

Structurii atomului şi moleculelor îi sînt consacrate primele două capitole în care se dezvoltă teoria cuantică a atomilor, izotopia şi structura nucleelor atomice, după care se expun legăturile chimice, influenţa reciprocă a atomilor în moleculă şi structura polară a moleculelor.

Stările de agregare a materiei — gaze, lichide, corpuri solide, amorfe şi cristale — constituie subiectul altor trei capitole, în care se examinează variaţia celor mai importante proprietăţi ale substanţelor în funcţie de structura lor. Cristalelor şi structurii lor interne, tipurilor de legături în cristale le este acordat un spaţiu mult mai mare decît stării sticloase. Pentru lichide se expun proprietăţile lor mai importante (densitatea, tensiunea de vapori, vîscozitatea).

Cele două principii ale temodinamicii sînt prezentate pe larg, dîndu-se noţiunile fundamentale necesare şi formulările funcţiilor termodinamice, precum şi aplicările acestor principii.

Echilibrele de fază şi echilibrele chimice sînt studiate într-un amplu capitol, la un nivel superior. Se arată calculele pentru determinarea echilibrelor chimice cu exemplificări.

Proprietăţile soluţiilor sînt redate amănunţit, pentru a fi folosite în scopuri practice: pentru stabilirea concentraţiilor, a tensiunii de vapori, a condiţiilor de cristalizare, pentru distilarea amestecurilor binare etc. Sînt analizate sistemele ternare lichide şi soluţiile solide cu exemplificări atît din domeniul soluţiilor de săruri cît şi din cel al topiturilor de metale (diagrame de stare a diferitor sisteme), precum şi sistemele complexe.

Fenomenele superficiale, adsorbţia pe suprafaţa substanţelor solide, adsorbţia din soluţii, schimbul ionic servesc pentru exemplificările date la sfîrşitul capitolului respectiv, şi anume: aplicaţii ale adsorbţiei şi analiza cromatografică.

Partea de electrochimie este deosebit de dezvoltată; după expunerea teoriilor asupra electroliţilor se redau proprietăţile electroliţilor indicatori, soluţiile-tampon, determinările conductometrice cu aplicaţiile lor. Procesele de electrod expuse folosesc pentru înţelegerea diverselor pile, pentru determinarea *p*H-ului, pentru electroliză şi aplicaţiile ei. Tot aici sînt prezentate procesele ce au loc în cursul coroziunii metalelor şi metodele de protecţie anticorosivă.

Sistemele coloide sînt descrise amănunţit — formarea şi structura lor, proprietăţile şi aplicaţiile lor.

Capitolele suplimentare au rolul de a introduce pe cititor în domeniul reacţiilor de schimb izotopic, respectiv în cinetica proceselor radioactive, sau în domeniul polimerilor înalţi — în probleme legate de structura acestora, de proprietăţile lor şi, în final, de aplicaţiile acestor polimeri.

Cartea lui K i r e e v are meritul de a prezenta într-o formă uşor accesibilă toate domeniile de care se ocupă chimia fizică. Fără a face uz de prea multe formule matematice, materialul prezentat este la un nivel superior, un obiectiv permanent al autorului fiind acela de a scoate în evidenţă rolul aplicativ al problemelor teoretice expuse.

SABLINA, Z. A. şi GUREEV, A. A.:

Aditivi pentru combustibili de motoare. Traducere din limba rusă. Editura tehnică, Bucureşti, 1962, 158 p.

După cum arată autorii în introducere, scopul principal al acestei cărţi este de a atrage atenţia cercetătorilor asupra perspectivelor folosirii pe scară largă şi complexă a aditivilor pentru combustibili de motoare. Intenţia autorilor este justificată de complexitatea problemelor ce au apărut în acest domeniu, datorită faptului că au crescut mereu necesităţile de aditivi de calitate superioară. Producţia de aditivi atinge în prezent sute de mii de tone anual, deşi se folosesc cantităţi mici (miimi sau sutimi de procente pînă la trei procente) faţă de combustibili. Condiţiile mai grele impuse motoarelor s-au rezolvat atît prin ameliorări constructive ale acestora cît şi prin îmbunătăţirea calităţii combustibililor. Cantităţile uriaşe de combustibil solicitate au necesitat pe de altă parte prelucrarea materiilor prime cît mai diferite (chiar şi a celor de calitate inferioară) prin procedee de mare productivitate, care nu pot asigura în toate cazurile condiţiile de calitate impuse combustibililor. Toate aceste cauze au impus utilizarea pe scară largă a aditivilor, ridicînd probleme dificile de cercetare.

Rolul aditivilor este foarte diferit, şi aceasta constituie o dificultate din cele mai importante; unii aditivi corespunzători unui combustibil nu corespund altor combustibili, iar eficacitatea complexă a unui aditiv este rar întîlnită. Condiţiile impuse unui aditiv, pe lîngă eficacitate ridicată la concentraţii mici, sînt multiple, şi anume: să nu influenţeze negativ asupra altor proprietăţi ale combustibilului şi să aibă o solubilitate bună în combustibil, să fie stabil la temperaturile de exploatare şi să ardă complet în combustibil, fără a forma depuneri. Bineînţeles că preţul de cost redus este o condiţie esenţială pentru utilizare pe scară largă. Toate aceste aspecte explică efortul continuu depus în sinteza şi cercetarea noilor aditivi.

Pentru mărirea căldurii de ardere a combustibililor s-au utilizat în ultima vreme aditivi de mare eficacitate. Astfel, dintre hidrurile de bor, pentaboranul este folosit pe scară largă în combustibilii pentru aviaţie. Pe lîngă suspensia de aluminiu în petrol lampant, mulţi alţi aditivi sînt folosiţi în motoarele turboreactoare.

Antidetonanţii, cei mai vechi aditivi folosiţi pentru combustibili, constituie un obiect de cercetare continuă. Clasicul tetraetilplumb — TEP — a găsit concurenţă în alţi derivaţi organometalici şi mai ales în derivaţi aminici, printre care xilidina, folosită încă în urmă cu două decenii.

Pentru a îmbunătăţi cifra cetanică a combustibililor pentru motoare Diesel au fost cercetaţi nitroderivaţii, nitraţii, peroxizii organici etc. Dintre aceştia, nitratul de amil este larg utilizat, datorită eficacităţii sale ridicate.

Problema luptei contra depunerilor a devenit foarte actuală datorită faptului că mărirea raportului de compresie a motoarelor şi creşterea concentraţiei de TEP în combustibili au dus la sporirea depunerilor formate. În acest scop tricrezilfosfatul s-a dovedit un aditiv eficace în benzine şi « dislip »-ul (pe bază de compuşi organici ai Ba, Ca, Mn) în combustibili pentru motoare Diesel.

Utilizarea pe scară largă a benzinelor de cracare cu conținut ridicat de hidrocarburi nesaturate, ușor oxidabile, a fost posibilă numai datorită aditivilor antioxidanți. Cei mai eficace sînt aminoalchilfenolii (« fenoli ecranați ») care s-au dovedit cu un bun efect antioxidant cît și ca inhibitori de rezinificare. Mai sînt utilizați fenolii polihidroxilici, aminele etc.

Dintre metalele și aliajele care accelerează oxidarea combustibililor, formarea rășinilor și acizilor, cuprul și aliajele sale au efectul cel mai puternic. Printre dezactivanții metalelor cei mai eficace s-au dovedit salicilidenele (produse de condensare a aldehidei salicilice cu aminele). În carte sînt prezentate și numeroase date obținute de autori în acest domeniu.

Aditivii care îmbunătățesc proprietățile combustibililor la temperaturi joase, anticongelanții care preîntîmpină modificarea proprietăților combustibililor la aceste temperaturi și aditivii care preîntîmpină formarea cristalelor de gheață pe carburatoare sau în combustibilii de aviație sînt expuși pe larg în carte.

Felul cum sînt prezentate multiplele și complexele probleme ale aditivilor pentru combustibili ușurează mult înțelegerea acestora și satisface cercurile de specialiști interesați din domeniul sintezei chimice, al industriei petrochimice și de prelucrare a țițeiului, din domeniul construcției de motoare și al exploatării acestora.

Radiochimia și chimia proceselor nucleare. Traducere prelucrată din limba rusă sub redacția lui A. N. Murin, V. D. Nefedov și V. P. Șvedov. Editura tehnică, București, 1963, 425 p.

Cu toate că în acest domeniu a apărut un volum foarte mare de publicații, trebuie considerat încă insuficient numărul de lucrări existente. În aceste publicații s-au făcut cunoscute rezultatele numeroaselor cercetări cu caracter teoretic sau în scop aplicativ, lipsind însă lucrări de generalizare a datelor obținute sau de sistematizare a întregului material publicat. Pentru a acoperi aceste lipsuri s-a elaborat prezenta lucrare de către colectivele a două catedre de specialitate din cadrul Universității și Institutului tehnologic din Leningrad și a cărei traducere în limba romînă este binevenită. Urmărind tabla de materii se poate ușor constata că scopul fixat de autori a fost atins, deoarece sînt cuprinse diferitele aspecte din radiochimia teoretică și cea aplicată.

Pentru a stabili legile fizico-chimice de comportare a substanțelor radioactive, autorii se ocupă de procesele de cocristalizare, adsorbție, schimbul izotopic și de formare a coloizilor. În cercetările radiochimice, lucrîndu-se cu cantități foarte mici de substanțe, studiul comportării microcomponentului este de primă importanță. Studiul proceselor de cocristalizare izomorfă și izodimorfă, repartizarea microcomponentului (omogenă sau eterogenă) între fazele solidă și lichidă, precum și diferitele tipuri de adsorbție pe cristale ionice prezintă importanță pentru multe domenii. Autorii, studiind aceste procese în condițiile elementelor radioactive, dau numeroase exemple și scot în evidență regulile ce se pot stabili și care au un caracter general.

Expunerea proprietăților agregatelor coloidale ale elementelor radioactive servește pentru o mai bună înțelegere a proceselor arătate. Aplicarea în cercetările radiochimice a proceselor studiate constituie o preocupare permanentă, materialul expus servind ca îndrumător prețios pentru cei ce lucrează în acest domeniu. În mod similar sînt analizate procesele de schimb izotopic, deosebit de importante pentru studiul transformărilor chimice complexe ce însoțesc diferitele transformări nucleare, cît și pentru sinteza compușilor marcați.

Pentru separarea elementelor radioactive sînt studiate metodele electrochimice, cromatografia prin schimb de ioni și extracția. Aceste metode generale de separare prezintă particularități în cazul aplicării lor în radiochimie, și tocmai asupra acestora se insistă în lucrare. Materialul expus în respectivele capitole poate servi direct la unele aplicații în practică, fiind analizați toți factorii care influențează separarea.

Sub titlul « Chimia elementelor radioactive » sînt expuse acele elemente din tabelul lui Mendeleev obținute pe cale artificială în urma dezintegrărilor radioactive, iar sub titlul « Actinide » sînt prezentate cele 15 actinide cunoscute. În ambele cazuri se prezintă modul de obținere, structura electronică și stările de valență ale elementului respectiv, proprietățile sale fizice și cele chimice și, pe larg, compușii chimici.

Acțiunea radiațiilor ionizante asupra apei, soluțiilor apoase și substanțelor organice este studiată separat. Expunînd procesele ce au loc, sînt analizate diverse mecanisme posibile a se desfășura în urma trasmiterii energiei prin cuante sau prin particule de radiație ionizantă, către moleculele de substanță. Ar fi fost necesar ca acest capitol să fie mai dezvoltat, avînd în vedere importanța deosebită a radiolizei.

Obținerea și prelucrarea combustibilului nuclear, precum și prepararea izotopilor radioactivi, respectiv a compușilor marcați, constituie « capitole tehnologice » din lucrare. Schema tehnologică pentru obținerea combustibilului nuclear primar — uraniul — este pe larg prezentată, ca și tehnologia prelucrării chimice a combustibilului nuclear pentru extragerea ^{239}Pu sau ^{233}U. Mai succint sînt prezentate metodele adoptate pentru îndepărtarea deșeurilor radioactive. Expunerea căilor de obținere a izotopilor (prin iradiere cu neutroni în reactor, prin fisiune și în ciclotron) este completată cu metodele de obținere a compușilor chimici marcați, ca ^{14}C, ^{32}P, ^{35}S, T, dîndu-se respectivele scheme de sinteză.

Capitolele consacrate transformărilor chimice prin reacția nucleară (n, γ) și celor asociate reacțiilor (γ, n) sau (n, p), ca și reacțiile nucleare în domeniul energiilor înalte vin să întregească vastul material documentar cuprins în lucrare.

Forma de expunere adoptată face ușor accesibilă această lucrare de nivel superior, pentru înțelegerea căreia este necesară numai cunoașterea noțiunilor de bază din radiochimie.

INCZÉDY J:

Folosirea schimbătorilor de ioni în analiză. (Ioncserélök analitikai alkalmazása. Idegen nyelvü tartalomjegyzék), Müszaki könyvkiadó, Budapesta, 1962, 356 p. și 76 figuri, format 120×160 mm.

Cartea cuprinde rezultatele și experiențele unei grupe de cercetători ai Institutului pentru chimie generală al Universității tehnice din Budapesta și se adresează chimiștilor analiști din laboratoare. Lucrarea reprezintă un rezumat aproape complet al aplicărilor schimbătorilor de ioni în analiza chimică. Ea cuprinde zece capitole, o anexă de tabele, o prezentare bibliografică și un index al problemelor tratate.

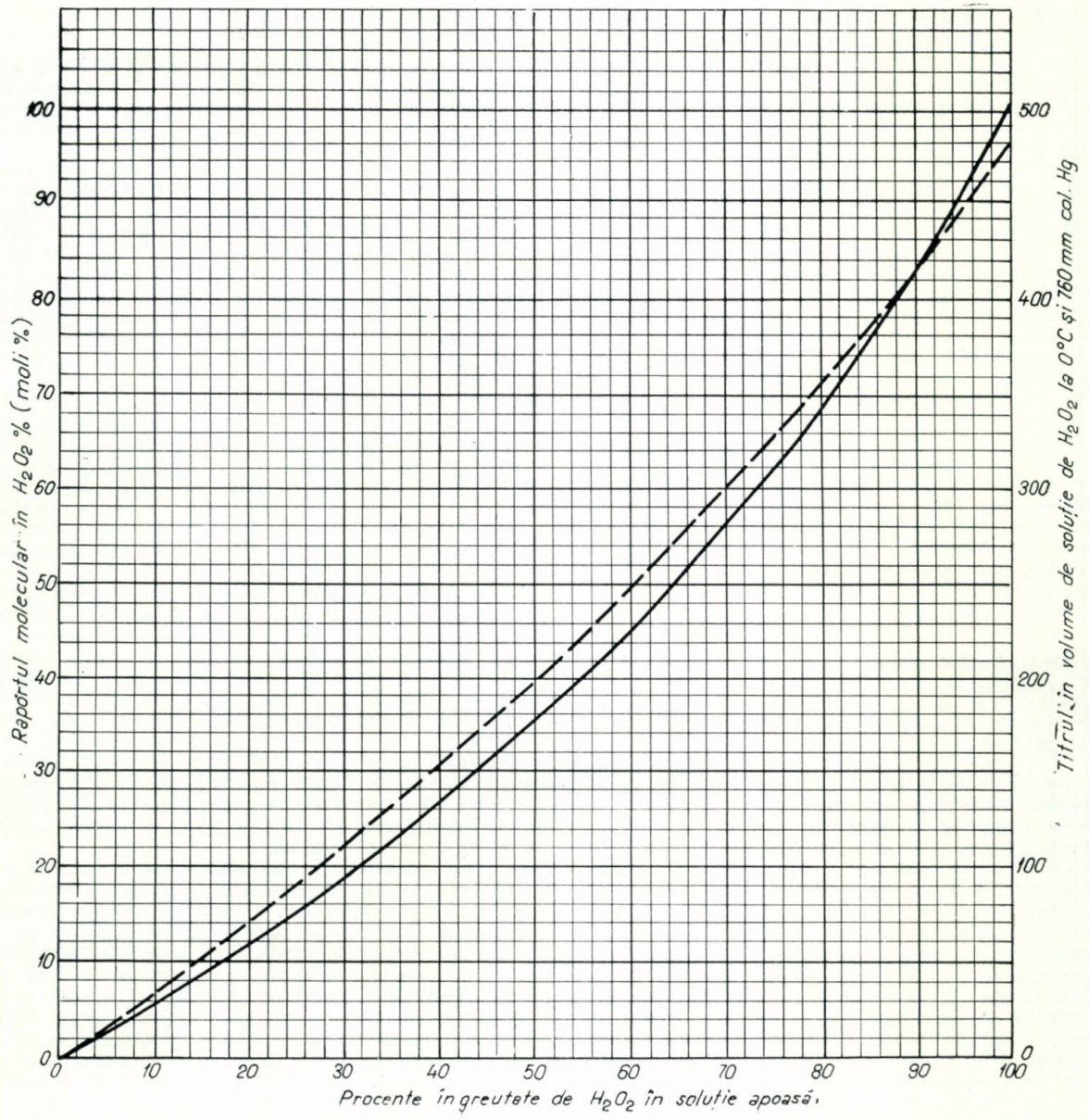
În capitolele I—IV se expune în principal partea teoretică a temei tratate (Istoric și importanța schimbătorilor de ioni; materiale ce constituie schimbători de ioni; teoria schimbului de ioni, moduri de aplicare a schimbătorilor de ioni în laboratoare, coloana de schimbători de ioni). Aplicațiile practice ale ecuațiilor matematice deduse sînt ilustrate prin numeroase exemple. Partea practică, care cuprinde capitolele V—X (metode de analiză; aplicații în analiza cantitativă și calitativă anorganică; aplicații în analiza organică; alte posibilități diverse de aplicare; materiale speciale diverse cu proprietăți de schimbători de ioni sau produse similare și utilizările lor) prezintă fiecare metodă de lucru în parte și indică numeroase prescripții de lucru caracteristice. Cele mai multe dintre metodele prezentate au fost verificate de autor și colaboratorii săi.

În anexa de tabele se dă o privire de ansamblu cuprinzătoare asupra domeniilor de aplicare a analizelor efectuate cu ajutorul schimbătorilor de ioni. Astfel, de exemplu, în tabela XIII s-au sistematizat aproximativ 300 de separări cromatografice a ionilor anorganici din cadrul sistemului periodic al elementelor. Pentru fiecare separare se indică rășina schimbătoare de ioni aplicabilă, componența agentului de eluare și indicațiile bibliografice din literatura de specialitate. De asemenea, în același mod sînt rezumate separările cu hîrtiile schimbătoare de ioni, aplicațiile rășinilor specifice și reacțiile în picătură cu schimbători de ioni.

Cele 775 referințe bibliografice cuprind în principal indicații din publicațiile de specialitate apărute în ultimii zece ani, cu toate că nu au fost omise din aceste referințe și indicații din publicațiile de bază mai vechi.

Tema lucrării a fost abordată în literatura de specialitate în trecut, în lucrarea lui Samuelson care nu mai este completă, întrucît a apărut în anul 1952. Meritul cărții recenzate îl constituie expunerea clară, stilul cursiv, ilustrarea exemplelor, cum și bogatul material bibliografic adus la zi.

TABELĂ DE CONVERSIE (H_2O_2) A CANTITĂȚILOR ÎN VOLUME (– – – –) ȘI A RAPORTULUI MOLECULAR ÎN % GREUTATE (——)



REVISTA DE CHIMIE, organ al Ministerului Industriei Petrolului și Chimiei și al Consiliului Național al Inginerilor și Tehnicienilor din R.P.R. (C.N.I.T.). Redacția: București, str. Ion Ghica nr. 3, Raion Tudor Vladimirescu, telefon 16.78.78 și 13.52.23. Revista este editată de Centrul de documentare al industriei petrolului și chimiei. Abonamentele pentru biblioteci, cabinete tehnice, individuale se pot achita în numerar sau în contul nostru de virament: Centrul de documentare al industriei petrolului și chimiei – Sectorul publicațiilor tehnice, telefon 14.72.10–176. Bd. N. Bălcescu nr. 16, Raionul 30 Decembrie, cont 136–402–17 B.R.P.R. Filiala 30 Decembrie, București. Tarif pentru întreprinderi: lei 160 anual. Tarif pentru abonamentele individuale: lei 30 anual. Prețul unui exemplar: lei 5. Index 43 404. Taxele poștale plătite în numerar, conform aprobării D.G.P.Tc. nr. 560/11759/1962.

Tiparul executat la întreprinderea poligrafică «Arta grafică», Calea Șerban Vodă nr. 133–135, București

Noutăţi tehnico-ştiinţifice

Pentru fabricarea tetrafluoretilenei a fost experimentat un nou procedeu folosind arcul voltaic. Între doi electrozi de carbon, la presiunea de 1,5 ata, un curent de gaze cu un debit de 25 ml/s a dus la formarea de tetrafluoretilenă cu un randament de 64%.

★

Recent a fost realizat pe scară industrială un proces continuu pentru depunerea sub vid a unor filme de tantal pe alte metale. Procedeul permite realizarea unor pelicule metalice foarte rezistente, compacte şi aderente, avînd o grosime de pînă la 1 000 Å. Instalaţia construită în acest scop are o capacitate de producţie de circa 5 m^2 peliculă de tantal/min. În aceeaşi instalaţie, ca substrat, în afară de metale, pot fi tantalizate materialele ceramice şi sticla. Banda transportoare care duce utilajele în instalaţia de tantalizare trece prin unsprezece camere succesive, ţinute sub vacuum cu ajutorul pompelor la o presiune remanentă de 3,5 torr, la camerele periferice, şi de 10^{-6} torr, în camerele centrale.

Peliculele de tantal realizate cu ajutorul acestei instalaţii pot fi oxidate la suprafaţă în condiţii controlate, iar stratul de oxid format este transparent şi deosebit de rezistent la acţiunea agenţilor corosivi, cum ar fi, de exemplu, amestecul oxidant de acid clorhidric şi azotic la fierbere, care nu poate pătrunde astfel pînă la stratul de metal. Acest procedeu prezintă un interes deosebit pentru industria chimică, în care probabil în viitor reactoarele tantalizate şi oxidate se vor plasa alături sau chiar vor înlocui reactoarele emailate.

Procedeul de tantalizare şi de oxidare a filmului format în condiţii de grosime controlată prezintă un interes deosebit şi pentru industria electrotehnică, atît în fabricarea unor rezistenţe (după gradul de oxidare a filmului) şi a unor condensatoare cît şi a unor circuite imprimate.

★

Adenina a fost sintetizată dintr-un amestec de metan, amoniac, hidrogen şi apă cu ajutorul unui bombardament electronic realizat de un accelerator liniar de 4,5 MeV. Printre produsele de reacţie separate cu ajutorul cromatografiei a putut fi izolată şi adenina. Ea a mai rezultat de asemenea şi prin iradierea unui amestec de metan — amoniac — apă.

★

O nouă instalaţie pentru fabricarea metilaminelor a fost pusă recent în funcţiune. În noua instalaţie catalizatorul folosit prezintă avantajul formării în procente mai mari a dimetilaminei şi a monometilaminei, în dauna trimetilaminei, care are utilizări industriale mai restrînse şi care este reciclată. Întrucît reacţia de formare a aminelor are loc la echilibru, reciclarea trimetilaminei în instalaţie suprimă formarea unei cantităţi echivalente de trimetilamină. Ca materii prime se folosesc alcoolul metilic, amoniacul şi aminele reciclate, care sînt vaporizate şi supraîncălzite într-o instalaţie continuă. Amestecul de gaze este adus la temperatura de reacţie într-un schimbător de căldură, în care circulă în contracurent produsele de reacţie. Din schimbătorul de căldură amestecul de gaze este trecut în reactorul înzestrat cu catalizator. De aici, produsele de reacţie sînt trecute într-o coloană de recuperare a amoniacului, în care are loc separarea amoniacului nereacţionat şi a unei cantităţi de trimetilamină. Aceste produse sînt reintroduse în circuit. Amestecului de mono- şi dimetilamină rezultat după separare i se adaugă apă, pentru a distruge azeotropul şi a separa restul de trimetilamină prezentă. Apoi monometilamina şi dimetilamina sînt deshidratate şi separate într-o instalaţie de separare. Faţă de instalaţiile similare construite pînă acum, noua instalaţie prezintă avantajul că gazele din reactor nu sînt condensate înainte de a ajunge în instalaţia de purificare.

Întrucît aminele au un miros foarte dezagreabil, instalaţiile sînt etanşe, iar gazele reziduale sînt spălate pentru a nu elimina în atmosferă decît gaze inodore.

Într-o instalaţie separată de cea descrisă are loc fabricarea dimetilformamidei din formiat de metil şi un exces de dimetilamină. Dimetilamina nereacţionată şi alcoolul metilic rezultat din reacţie sînt separate prin distilare, iar dimetilformamida este apoi purificată.

★

Pentru eliminarea hidrogenului sulfurat conţinut în gazele reziduale de rafinării sau uneori în gazele de sinteză, s-a pus la punct un nou procedeu care constă în absorbţia acestuia în monoetanolamină în loc de dietanolamină. Principalele avantaje ale acestui procedeu constau în faptul că se realizează o capacitate de absorbţie mai ridicată, un preţ de cost al recuperării mai redus şi o sensibilitate mai mică la căldură.

★

Nitrofosfaţii au început să fie fabricaţi pe scară din ce în ce mai mare în ultimii ani datorită avantajului principal pe care îl prezintă, şi anume eliminarea acidului sulfuric la obţinerea unui îngrăşămînt ce conţine două din cele trei elemente nutritive de bază. Operaţia principală la obţinerea nitrofosfaţilor constă în atacul rocilor fosfatice cu acid azotic cu formare de acid fosforic şi azotat de calciu. Amonizarea soluţiei trebuie să ducă la formarea unui fosfat dicalcic şi de amoniu, precum şi de azotat de calciu. Produsul rezultat conţinînd totuşi o cantitate importantă de azotat de amoniu care este higroscopic, apare în special în soluţiile alcaline tendinţa retransformării fosfatului dicalcic în fosfat tricalcic, care este mult mai puţin solubil în soluţia de citrat. Evitarea acestui fenomen se realizează prin precipitarea a circa o treime din cantitatea totală

de ioni de calciu sub formă de sulfat de calciu înainte de amonizare, prin adaos de sulfat de potasiu sau de amoniu, în lipsa acestora prin adaos de acid sulfuric.

Amonizarea se face prin introducerea de amoniac în soluția acidă pînă la atingerea unui *p*H între 3,7 și 4,0. Masa rezultată după această reacție este introdusă într-un uscător rotativ încălzit cu foc direct din care nitrofosfatul este evacuat, la temperatura de circa 150°C, într-un omogenizator în care i se adaugă clorură de potasiu, rezultînd astfel un îngrășămînt în care conținutul total în elemente nutritive ($N + P_2O_5 + K_2O$) este de 45%, iar cantitatea de P_2O_5 solubilă în citrat este de peste 95% din cantitatea totală de P_2O_5.

O altă variantă de obținere a nitrofosfaților constă din atacarea rocii fosfatice avînd un conținut mediu de 33% P_2O_5 cu acid azotic de 54% în cantități echivalente cu 1,37 t HNO_3 100% la 1 t rocă fosfatică, la o temperatură de circa 35—40°C. Masa de reacție rezultată este răcită la circa 160°C. Azotatul de calciu tetrahidrat (circa 1,11 t) cristalizează și este separat prin filtrare. Cristalele sînt spălate pe filtru cu acid azotic de 54%, care este folosit apoi la un nou atac al fosfaților. În soluția fierbinte de acid fosforic, acid azotic și azotat de calciu rezultate după filtrare se introduc 0,2 t amoniac. La un *p*H de 4,7 se adaugă 0,019 t $MgSO_4.7H_2O$ și apoi se continuă amonizarea pînă se atinge *p*H-ul de 7,0. Masa de reacție rezultată, de consistența unei paste, după ce se amestecă cu o cantitate convenabilă de pulberi fine rezultate de la o operație de granulare anterioară, este granulată și uscată. În aceste condiții se obține un îngrășămînt cu 18,5% N și 18,5% P_2O_5, în care 98,8% din P_2O_5 total este solubil. Adaosul a 0,24 t clorură de potasiu tehnică în timpul amonizării, cînd masa de reacție atinge un *p*H de 6,2, duce la formarea unui îngrășămînt cu compoziția 14% P_2O_5, 14% K_2O și 14% N.

Din cercetările efectuate s-a constatat că adaosul de ioni de magneziu, aluminiu și fier în timpul amonizării are un efect pozitiv asupra solubilității ionului P_2O_5 în citrat. Aceste adaosuri se fac la *p*H=5—6, situație în care solubilitatea ionului P_2O_5 în citrat a atins 98,5—99,2%.

Azotatul de calciu tetrahidrat extras prin filtrare din masa de reacție conține apă, ceva acid azotic, fosforic, fluorhidric și mici cantități de azotați ai altor metale. Aceste cristale au tendința să se prindă ușor în masă. Deși conținutul în azot al acestui produs este de 11%, încă nu s-a reușit să se elaboreze un procedeu economic pentru valorificarea acestuia sau pentru recuperarea acidului azotic.

O altă metodă de preparare a nitrofosfaților constă din precipitarea fosfatului dicalcic din soluția rezultată din atacul fosforitelor cu acid azotic, cu ajutorul laptelui de var, la un *p*H de 4,5. Fosfatul dicalcic precipitat în aceste condiții este ușor de filtrat și de spălat. În soluție, azotatul de calciu rămas este supus concentrării de la 38 la 75% într-un evaporator și apoi descompus termic la circa 550°C în CaO și N_2O_5. Dacă această descompunere are loc în prezența vaporilor de apă, cea mai mare parte din N_2O_5 este transformată în acid azotic de 45%. Procesul descris poate fi condus continuu. În acest scop soluția fierbinte de azotat de calciu este trimisă cu ajutorul unor duze într-un calcinator rotativ, în care are loc și descompunerea acestuia la oxid de calciu și oxizi de azot. Descompunerea azotatului de calciu, care s-a depus sub forma unei pelicule fine pe granulele de oxid de calciu, are loc în prezența unui curent de vapori de apă. Vaporii de oxizi de azot, oxigen și apă sînt trecuți printr-un ciclon în care are loc separarea oxidului de calciu. După purificare, gazele sînt trecute la secția de recuperare a acidului azotic. Pentru obținerea unui fosfat dicalcic de puritate alimentară, precipitarea are loc în două trepte. La *p*H= 1,5 are loc o precipitare cu var, cînd se elimină fierul, aluminiul și cea mai mare parte din fluor. Precipitatul astfel obținut conține 12—15% P_2O_5 și 24% CaF_2. Prin această precipitare 97% din fluorul conținut în rocă este eliminat din soluție. Filtratul este decolorat, și apoi are loc precipitarea fosfatului dicalcic.

★

O nouă instalație de acid fosforic foarte modernă a fost recent pusă în funcțiune. Capacitatea de producție a acestei instalații este de 850 P_2O_5 t/zi, fiind considerată ca una dintre cele mai mari realizate pînă acum. Automatizată în cea mai mare parte, întreaga instalație este condusă și supravegheată de la un panou central, dotat cu aparate de măsură-înregistrare și cu ecrane de televiziune. Toate utilajele pot fi oprite sau pornite de la camera de control, întreaga instalație fiind deservită de patru oameni pe schimb. Instalația a fost construită și pusă în funcțiune în zece luni și jumătate.

Ea deține două linii tehnologice care pot funcționa independent sau împreună. Pentru atacul rocilor fosfatice cu acid sulfuric sînt construite două bazine avînd fiecare 700 m³. Acidul sulfuric de 93% este pompat de la un rezervor, avînd capacitatea unui schimb de lucru, la instalația de diluare și răcire, unde acidul sulfuric este diluat la 55% și răcit la circa 50°C. Controlul debitului de acid, precum și ceilalți parametri sînt reglați în mod automat. Folosirea de acid sulfuric diluat are avantajul obținerii unor randamente mai bune, întrucît previne încălziri locale sau localizarea unor concentrații mari de acid în anumite puncte din masa de reacție, care duce la pierderi.

Acidul sulfuric diluat împreună cu roca fosfatică și cu o soluție de acid fosforic recirculată, cu o concentrație de 22% P_2O_5, sînt introduse în primul compartiment de atac al rocii. Bazinele de atac al rocii conțin patru compartimente pentru reacție, patru pentru cristalizare și unul pentru pompare. La primele opt compartimente este prevăzut cîte un agitator pentru fiecare, acționat de un motor de 100 CP. Evacuarea gazelor de reacție se face printr-un sistem unic pentru toate compartimentele. În primele patru compartimente are loc reacția propriu-zisă, în timp ce în următoarele patru are loc creșterea cristalelor de ghips pentru a ușura filtrarea. În al nouălea compartiment este pompată soluția după ce este trecută printr-un răcitor. Filtrele rotative folosite la separarea ghipsului au 12 ture/min și un diametru de circa 15 m. Pompele de vacuum ce acționează filtrele au un debit de 2 200 m³/min. Filtrele sînt acoperite cu polipropilenă. Pe fiecare filtru sînt montate trei camere de televiziune, pentru supravegherea filtrării de la distanță.

Soluția de acid fosforic obținută de la filtrare conține 32% P_2O_5. O parte din soluție este folosită direct la fabricarea fosfatului diamonic, iar restul este concentrată la o soluție cu un conținut de 54% P_2O_5, cu ajutorul unor evaporatoare în trei trepte, confecționate din grafit. Cantitatea de abur consumată este de 22 t/h. Randamentul în acid fosforic este de 95—96% din conținutul total existent în rocă.

Pentru a se evita complet degajarea fluorului, a vaporilor de apă, precum și a altor gaze ce se degajă la atacul rocilor fosfatice cu acid sulfuric, întreaga instalație este complet etanșă, iar gazele de reacție sînt trecute prin scrubere.

Controlul automat al funcționării silozurilor de fosfați este realizat cu ajutorul razelor gamma. Roca măcinată la finețea cimentului este transportată pneumatic, cîntărită automat pe porțiuni și introdusă la fiecare douăzeci de secunde în compartimentul de atac cu acid.

★

În vederea obținerii unui acid fosforic mai concentrat prin procedeul pe cale umedă, s-a încercat extracția acidului fosforic din masa de reacție cu ajutorul solvenților. Încercările de extracție cu etanol și acetonă au dus la randamente foarte bune de extracție, dar cu pierderi mari de solvenți.

Rezultate bune s-au obținut la extracția acidului fosforic cu 1-butanol adăugat masei de reacție în porțiuni succesive la temperatura de 50°C. În acest mod, peste 90% din cantitatea de acid fosforic existentă a fost extrasă. Procedeul prezintă totuși unele dezavantaje, ca măcinarea foarte fină a rocii, distilarea și recuperarea solvenților.

★

În Japonia s-a pus recent la punct o nouă fibră sintetică, care prin proprietățile sale este un intermediar între poliamide și poliesteri. Monomerul este obținut prin reacția dintre oxidul de etilenă și acidul *p*-hidroxibenzoic, iar intermediarul rezultat este trecut în acid *p*(β-hidroxi-etoxi)benzoic. Pe baza cercetărilor de laborator s-a trecut la realizarea unei instalații-pilot cu o capacitate de producție de o tonă pe zi.

O problemă care nu a fost încă rezolvată și care condiționează industrializarea noii fibre este găsirea unui procedeu mai economic de obținere a acidului *p*-hidroxibenzoic.

M. I. P. C.

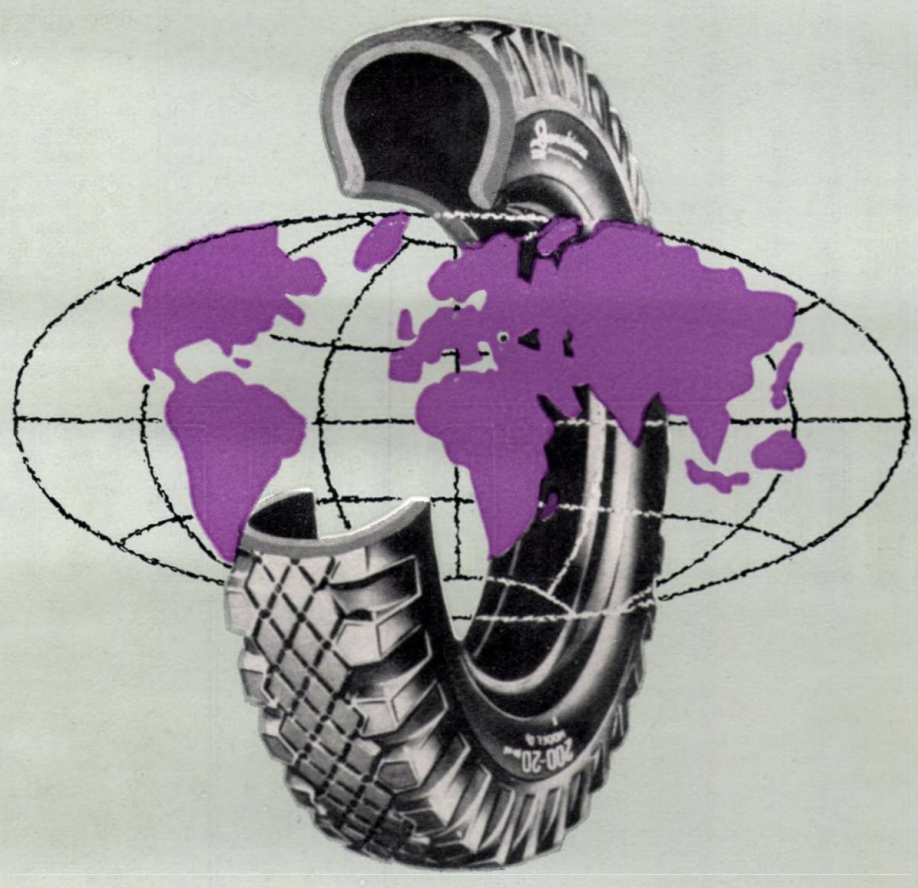
U Z I N A D E A N V E L O P E

Danubiana

BUCUREŞTI, PREL. ŞOS. OLTENIŢEI, Nr. 181
RAIONUL N. BĂLCESCU, TELEX Nr. 276

PRODUCE:

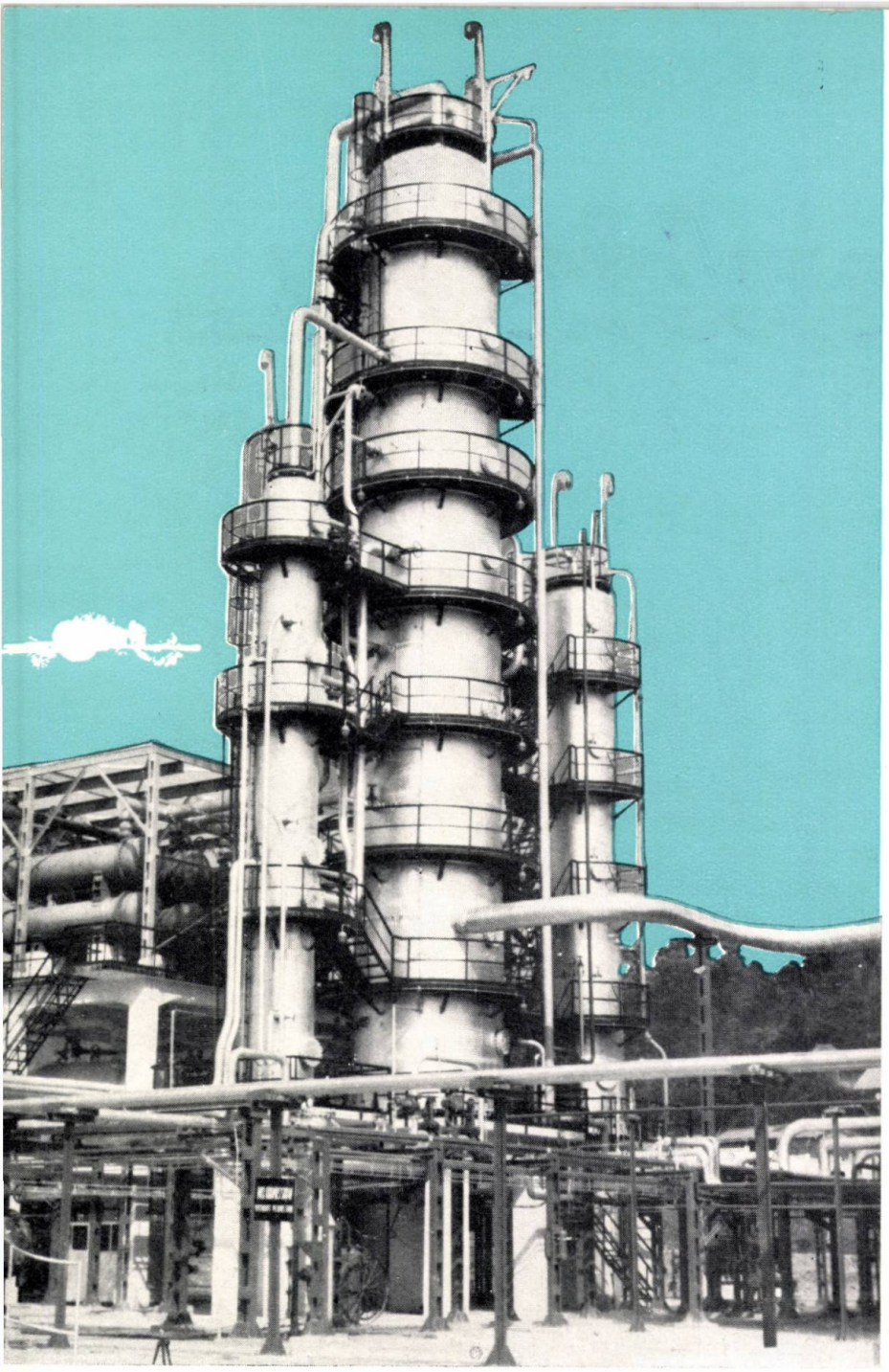
ANVELOPE ŞI CAMERE DE AER



PENTRU:

AUTOCAMIOANE • AUTOBUZE • TROLEIBUZE • TRACTOARE

FIRMA EXPORTATOARE A PNEURILOR „DANUBIANA" TEHNOIMPORT BUCUREŞTI



INDUSTRIALEXPORT

FOR THE SETTING UP OF CHEMICAL AND PETROCHEMICAL FACTORIES

"INDUSTRIALEXPORT"
BUCHAREST RUMANIA
2, Gabriel Peri Street ✦ Telex 224 ✦ Telephone 116

- ✦ **secures on the spot, in laboratories and pilot plants, through the specialized Rumanian institutes and works the carrying out of studies concerning raw materials in view of establishing the optimum technological process;**
- ✦ **draws up any designs required.**
- ✦ **ensures the prompt delivery of high quality equipment. Mounting and commissioning as well as the training of operators are provided by highly skilled Rumanian specialists.**

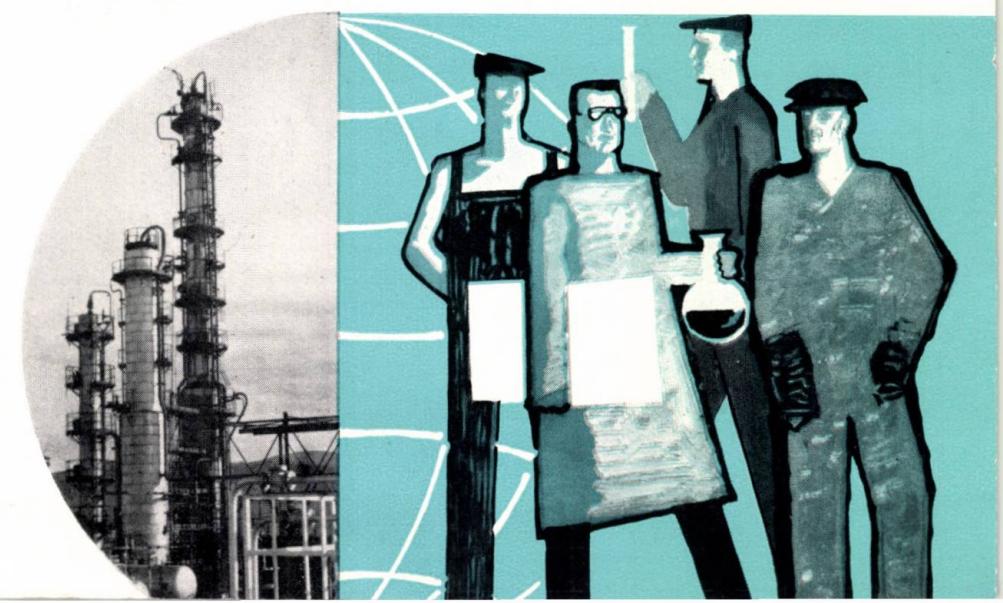
POUR LA CONSTRUCTION DE FABRIQUES CHIMIQUES ET PÉTROCHIMIQUES

«INDUSTRIALEXPORT»
BUCAREST ROUMANIE
2, rue Gabriel Péri ✦ Télex 224 ✦ Téléphone 116

- ✦ **grâce aux instituts spécialisés et aux usines de la R.P.R., assure l'exécution sur place, en laboratoire et dans des stations-pilote, de recherches concernant les matières premières en vue d'établir le procédé technologique optimum;**
- ✦ **élabore les projects nécessaires;**
- ✦ **assure la livraison, à bref délai, d'outillages de qualité supérieure.**

Le montage et la mise en route des installations, ainsi que la formation des cadres chargés de les desservir sont effectués par des spécialistes roumains hautement qualifiés.

INDUSTRIALEXPORT



trennmittel

Agenţii de demulare siliconici

asigură reducerea duratei de prelucrare şi a preţului de cost

Emulsia de ulei siliconic MOE 60/T (TGL 8684) (anterior OEE 6004) este un agent de demulare pentru industria de prelucrare a materialelor plastice şi a cauciucului. Se poate dilua cu apă în orice proporţii.

Agentul de demulare siliconic E 59, pentru răşini de turnare epoxidice şi de alte tipuri. Utilizat şi la prelucrarea duroplastelor.

Soluţia de ulei siliconic OEL 6014, pentru demularea produselor de materiale plastice, în special de tip poliamidic.

Utilizarea produselor noastre siliconice prezintă următoarele avantaje:

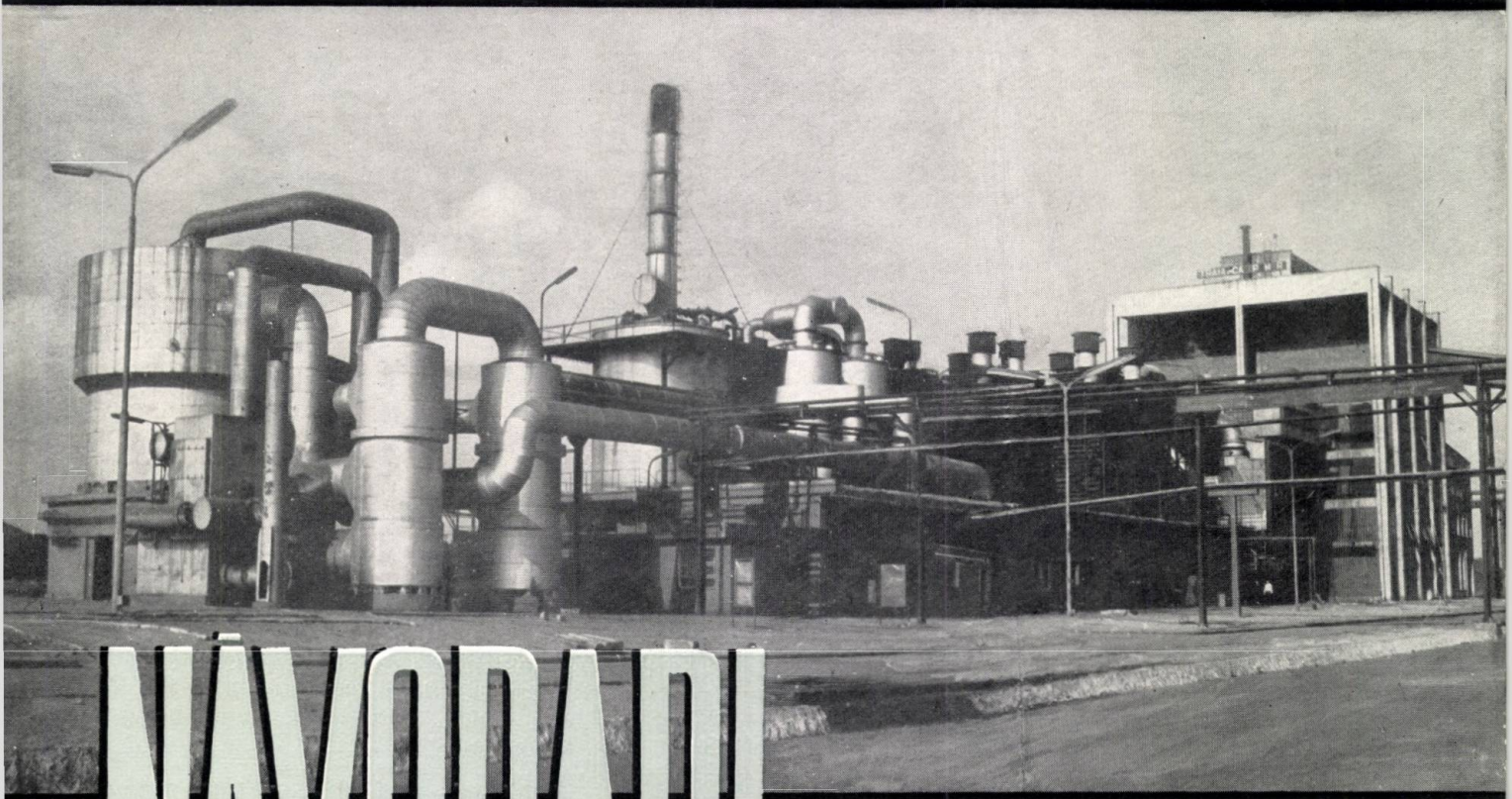
1. Piesele presate din material plastic sau cauciuc se desprind uşor şi cu suprafaţa netedă din matriţă.
2. Matriţa rămîne întotdeauna curată şi netedă.
3. O singură aplicare permite mai multe demulări.
4. Capacitatea de curgere a uleiului siliconic permite şi acoperirea unor suprafeţe de formă complicată cu pelicula de demulare.
5. Resturile de siliconi rămase pe piesele obţinute sînt fiziologic inofensive.

VEB CHEMIEWERK NÜNCHRITZ
NÜNCHRITZ ÜBER RIESA
REPUBLICA DEMOCRATĂ GERMANĂ

UZINA DE SUPERFOSFAȚI ȘI ACID SULFURIC

PENTRU AGRICULTURĂ

SUPERFOSFAT SIMPLU
SUPERFOSFAT GRANULAT



NĂVODARI

produce

PENTRU INDUSTRIE

ACID SULFURIC
SULFIT DE SODIU
ACID SULFURIC CHIMIC PUR
FLUOROSILICAT DE SODIU
UTILAJ CHIMIC

Amoniac și produse fabricate din amoniac • Acid sulfuric tehnic și de acumulatori • Sulfit de sodiu tehnic și fotografic • Rășini ureo- și melamino-formaldehidice utilizate în: industria lemnului, industria hîrtiei, industria textilă, industria de lacuri • Formaldehidă 29% • Metanol extra • Ampora — izolant termic și fonic • Victoria CS-I — schimbători de ioni pentru decurizarea apei • Sulfat de hidrazină și hidrat de hidrazină • Ditolilmetan — agent transportor de căldură • Oxigen.

LIVREAZĂ

combinatul chimic

VICTORIA

MICROANALIZĂ ELEMENTARĂ – APARAT SISTEM KNOBLOCH

Pentru determinarea concomitentă a carbonului și hidrogenului într-o singură operație.
Rapid, sigur, rațional.
20—30 de determinări de C și H pe zi datorită combustiei complet automatizate cu programare selectivă.

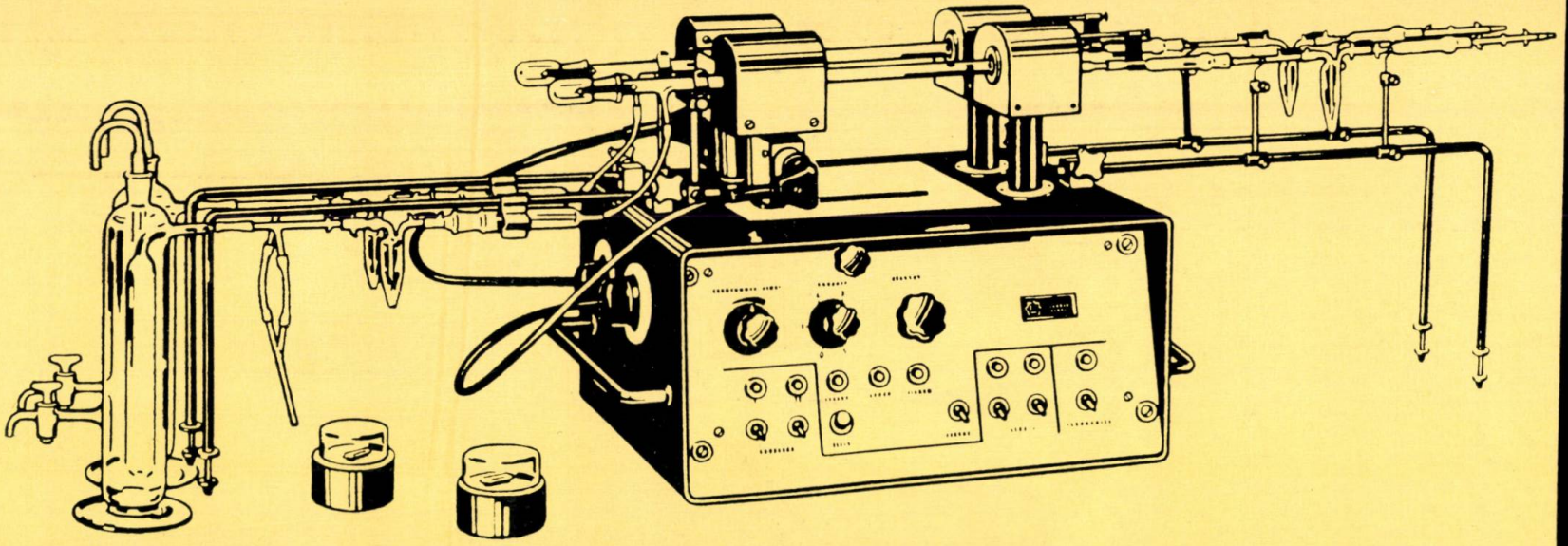
Durata unei duble determinări concomitente — 12 min.
La cerere se livrează aparatura pentru determinarea azotului.

VEB LABORGERÄTE, LEIPZIG N22

Exportator :
Deutsche Export- und Importgesellschaft

Feinmechanik - Optik m.b.H.

Berlin, C2, Schicklerstrasse 7
REPUBLICA DEMOCRATĂ GERMANĂ



Garanţie a calităţii şi economiei !..

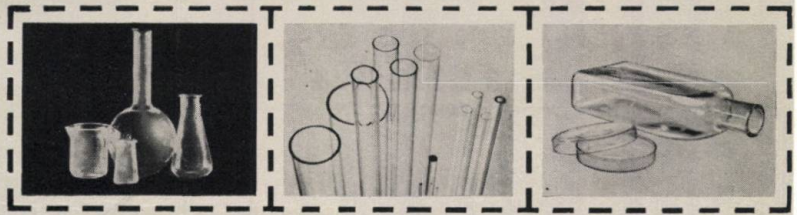
Prin calităţile sale deosebite, sticla 7 740 PYREX a devenit materialul universal al chimistului.

Poate fi întrebuinţată în nenumărate feluri fără nici un risc, chiar la temperaturi ridicate, suportînd frigul şi căldura; este anticorosivă, de o transparenţă inalterabilă, rezistentă la şoc, aptă pentru toate întrebuinţările, ceea ce duce în timp la realizarea de importante economii.

Chimistul apreciază netezimea suprafeţei, neporozitatea sa, care, ţinînd seamă şi de compoziţia sa chimică neutră, permite manipularea tuturor produselor fragile, corosive sau la temperatură ridicată.

PYREX & FRANCE

Toate aparatele de laborator ale seriei PYREX standard poartă marca distinctivă alăturată. Numai această marcă vă poate garanta că acestea sînt produse PYREX fabricate de SOVIREL-Franţa.



Fabricat in Franţa de **SOVIREL**

27, R. DE LA MICHODIÈRE - PARIS 2e - RIC. 23-49 **FRANCE**

P80

Din vastul nostru program de producţie vă putem livra:

Hexantriol tehnic

Octandiol tehnic

Alcooli polivalenţi de mare vîscozitate, solubili în apă, pentru fabricarea răşinilor sintetice, a plastifianţilor pentru materiale plastice, a tuşurilor pentru ştampile etc.

Hexalal A

Materie primă pentru scopuri speciale în industria lacurilor.

Solicitaţi de asemenea informaţii cu privire la dizolvanţii noştri, al căror sortiment s-a lărgit considerabil în ultimii ani. Prospectele noastre detaliate, pe care vi le putem expedia oricînd, cuprind toate datele care vă interesează.

Informaţii de export se obţin prin:

Deutscher Innen- und Aussenhandel Chemie
Berlin C2
Georgenkirchplatz 6—12
Telefon: 51.05.41
Adresa telegrafică: Diachem

VEB CHEMISCHE WERKE

BUNA

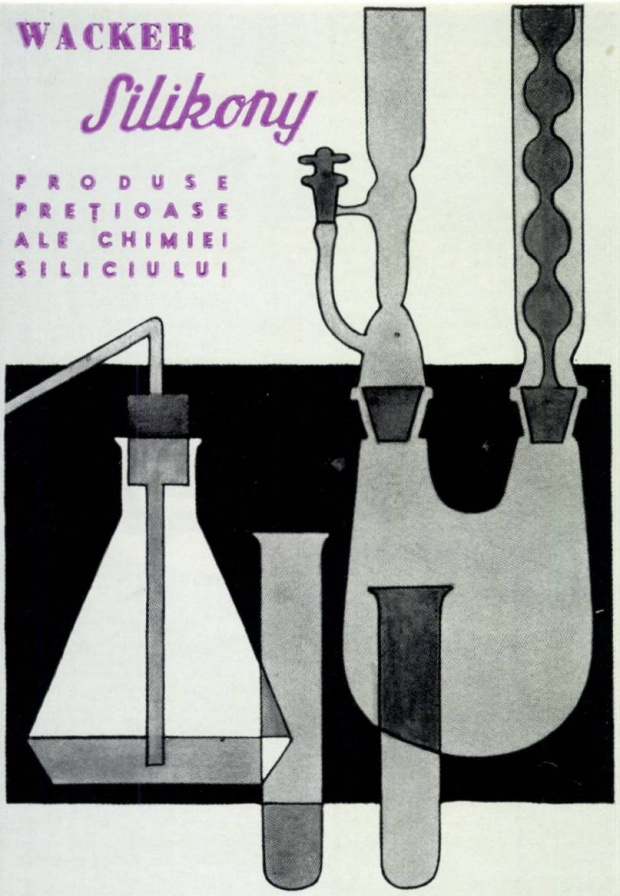
SCHKOPAU über MERSEBURG

REPUBLICA DEMOCRATĂ GERMANĂ

WACKER

Silikony

PRODUSE
PREŢIOASE
ALE CHIMIEI
SILICIULUI



ULEIURI SILICONICE
pentru sisteme hidraulice, ca agenţi de separare la prelucrarea materialelor plastice, ca agenţi de transfer caloric etc.

PASTE SILICONICE
pentru procese de separare, materiale electroizolante etc.

LUBRIFIANŢI SILICONICI
pentru rulmenţi şi lagăre la temperaturi ridicate şi scăzute

ANTISPUMANŢI SILICONICI
pentru îndepărtarea spumei din sistemele apoase şi neapoase

AGENŢI DE IMPREGNARE SILICONICI
pentru pielărie, construcţii, hîrtie şi textile

RĂŞINI SILICONICE
pentru vopsele termorefractare, combinaţii cu materiale iniţiale pentru lacuri organice, lacuri electroizolante etc.

CAUCIUC SILICONIC
vulcanizabil la cald pentru piese turnate şi injectate

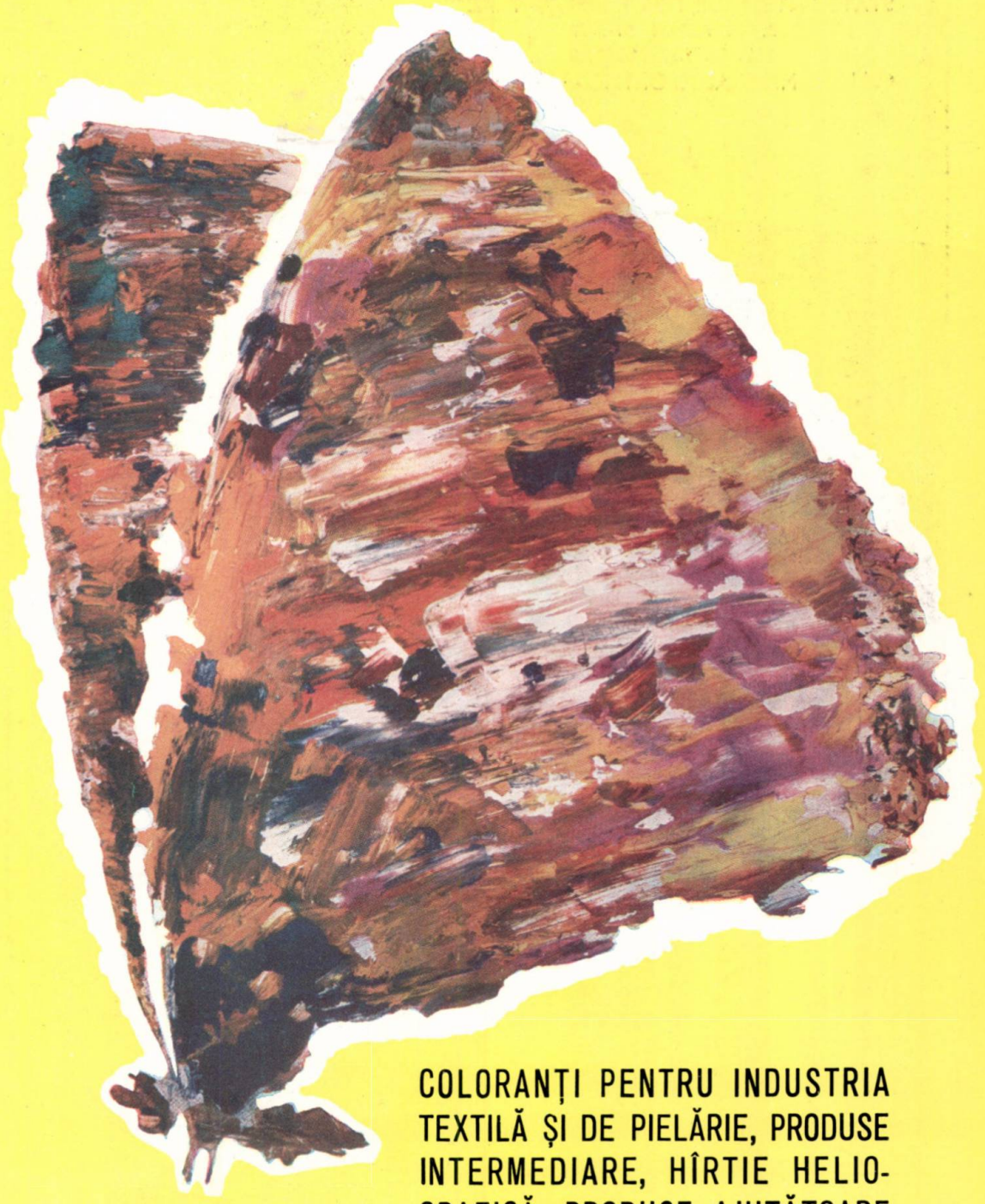
CAUCIUC SILICONIC
vulcanizabil la rece pentru confecţionarea de forme de turnare elastice, ca material de etanşare şi căptuşire elastic

Vă stăm la dispoziţie pentru consultaţii şi material documentar

WACKER-CHEMIE GMBH

München 22, căsuţa poştală 1
Republica Federală Germană

Colorom
CODLEA



COLORANȚI PENTRU INDUSTRIA TEXTILĂ ȘI DE PIELĂRIE, PRODUSE INTERMEDIARE, HÎRTIE HELIOGRAFICĂ, PRODUSE AJUTĂTOARE PENTRU INDUSTRIA DE CAUCIUC

COLORCOM

CODLEA

Mineralimportexport

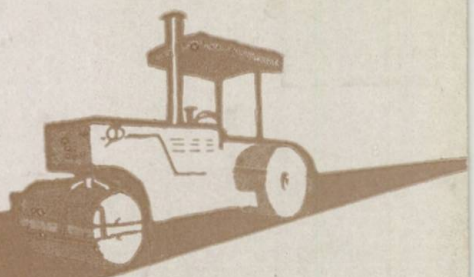
RUMANIA — BUCHAREST

STATE ENTERPRISE FOR FOREIGN TRADE

3, G. ASSAN STREET

TEL. 15.09.30 • 14.09.26

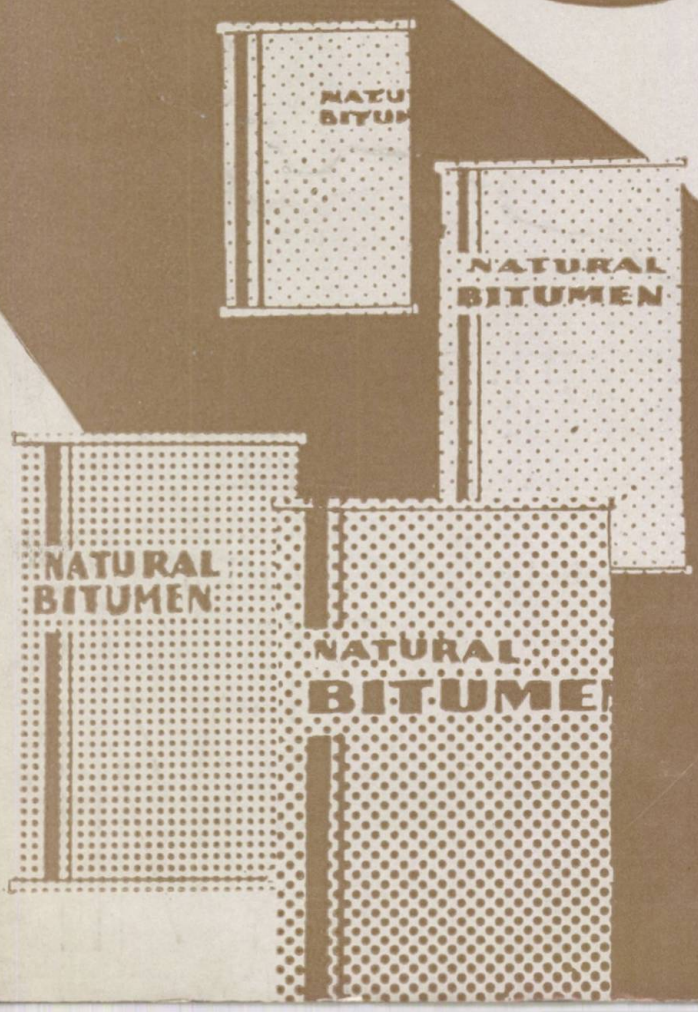
Cables : MINERALIMPORTEX — Bucharest



MINERALIMPORTEXPORT RUMANIA BUCHAREST

Offers

Natural Bitumen from Derna Tatarus of the highest quality and in a varied range of assortments.

It is used for:

- road building
- electro-technical insulations
- waterproof insulations
- industry of lacquers, paints, etc.